This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

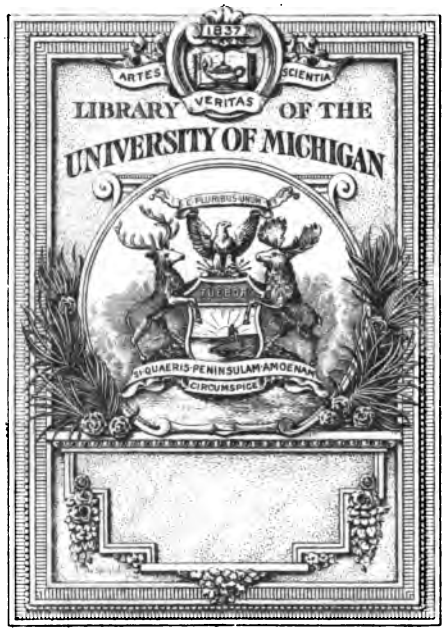
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Chemical Library
QC
175
.W111
G5
1881

DIE CONTINUITÄT

DES

GASFÖRMIGEN UND FLÜSSIGEN ZUSTANDES

5-6752

VON

PROF. DR. J. D. VAN DER WAALS.

AUS DEM HOLLÄNDISCHEN ÜBERSETZT UND MIT ZUSÄTZEN VERSEHEN

VON

DR. FRIEDRICH ROTH.

LEIPZIG,
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1881.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorrede des Verfassers.

Die Wahl des Gegenstandes, der mir für die vorliegende Schrift den Stoff lieferte, ist dem Wunsche entsprungen, eine Grösse, welche in der von Laplace entwickelten Capillaritätstheorie eine besondere Rolle spielt, kennen zu lernen. Es ist dies diejenige Grösse, welche den molecularen Druck darstellt, der durch eine eben begrenzte Flüssigkeit auf die Oberflächeneinheit ausgeübt wird. Obschon von vorne herein in begründeter Weise eingeführt, fällt dieselbe stets aus den Endgleichungen heraus. Nicht etwa als ob sie so klein wäre, dass sie den anderen Grössen, welche beibehalten werden, gegenüber vernachlässigt werden könne; im Gegentheil, sie ist millionenmal grösser. Das regelmässige Verschwinden der gewaltigen Grösse deutet schon darauf hin, dass sie in der Capillaritätstheorie nicht unbedingt eingeführt zu werden braucht und folgt das auch aus späteren Methoden, in denen sie nicht mehr auftritt. Doch ist nicht zu leugnen, dass zu einer genauen Kenntniss der verschiedenen Flüssigkeiten man ihren Betrag unbedingt feststellen muss; sie ist ja das Maass für die Cohäsion.

Experimentell den Werth dieser Constanten zu finden schien mir unmöglich, und war es somit nöthig sie durch theoretische Betrachtungen zu bestimmen. Diese letzteren

führten mich dazu den Zusammenhang zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustand festzustellen, dessen Vorhandensein, wie später zu meiner Kenntniss kam, schon von Anderen vermuthet worden war.

Die[1]) Bezeichnung „Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ dürfte wohl die geeignetste sein, weil den Betrachtungen der Gedanke hauptsächlich zu Grunde liegt, dass man von dem einen Aggregatzustand in ganz continuirlicher Weise zu dem andern gelangen kann; geometrisch gesprochen heisst das, beide Stücke der Isotherme gehören einer Curve an, auch dann, wenn diese Stücke durch einen Theil verbunden werden, der nicht verwirklicht werden kann.

Streng genommen habe ich noch mehr beweisen wollen, nämlich die Identität beider Aggregatzustände. Findet nämlich die schon zum Theil begründete Vermuthung, dass auch im flüssigen Zustand die Molecüle nicht zusammenfallen, um grössere Atomcomplexe zu bilden, ihre volle Bestätigung, so gibt es zwischen den beiden Zuständen nur noch den Unterschied der grösseren oder kleineren Dichte; mithin nur einen quantitativen Unterschied.

Dass Continuität vorhanden ist, kann nunmehr wohl als eine Thatsache angenommen werden, während die Identität noch einer weiteren Bestätigung bedarf. Obgleich das Vorhandensein auch der letzteren kaum zweifelhaft ist, gehen doch die Ansichten der Physiker auseinander.

Dass meine Auffassung sich fruchtbar erwiesen hat, ist nicht zu verkennen, und dürfte dieselbe wohl den Anstoss zu weiterer Untersuchung und experimenteller Prüfung geben.

---

1) Von hier an nachträgliche Zufügung des Verfassers.

Vorrede des Uebersetzers.

Den Worten des Verfassers habe ich nur Weniges hinzuzufügen.

Zur Uebersetzung des vorliegenden Werkes wurde ich vor längerer Zeit von Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann angeregt und hielt ich nach den neuesten sich an die Betrachtungen der „continuiteit van den gas- en vloeistoftoestand“ direct anschliessenden Abhandlungen des Verfassers, durch welche die Theorie desselben zu einem gewissen Abschluss geführt wird, den Zeitpunkt für geeignet, diese Arbeit des holländischen Physikers einem grösseren Leserkreis zugänglich zu machen. Dem Herrn Prof. E. Wiedemann bin ich für die Sorgfalt, mit der er in liebenswürdiger Bereitwilligkeit im Verlauf des Drucks die Correcturbogen durchgesehen hat, sowie für manchen Hinweis auf die einschlägige Literatur zu besonderem Danke verpflichtet.

Auch vom Verfasser selbst ist eine nochmalige Durchsicht vorgenommen worden. Die mannigfachen von demselben

angebrachten Aenderungen und Zufügungen sind direct dem Text einverleibt worden, ohne sie besonders kenntlich zu machen. Die von mir herrührenden Zusätze, die hauptsächlich den Zweck verfolgen, durch Verarbeitung der einschlägigen Arbeiten anderer Autoren ein möglichst vollständiges Bild des augenblicklichen Standes der van der Waals'schen Theorie zu geben, sind mit einem Asterisk (*) bezeichnet.

Fr. Roth.

Inhaltsübersicht.

Seite

Erstes Kapitel.

Allgemeine Betrachtungen 1

Zweites Kapitel.

Ableitung der Grundgleichung für die Isotherme 3

Drittes Kapitel.

Analytischer Ausdruck für den molecularen Druck 14

Viertes Kapitel.

Ueber die potentielle Energie einer Flüssigkeit 30

Fünftes Kapitel.

Einfluss der Zusammensetzung der Molecüle 35

Sechstes Kapitel.

Einfluss der Ausdehnung des Molecüls 42

Siebentes Kapitel.

Beziehnungen zwischen dem molecularen Druck und dem Volumen 60

Achtes Kapitel.

Anwendungen der Isotherme 62
a) Der Spannungscoëfficient 62
b) Die Zusammendrückbarkeit der Gase 71
c) Der Ausdehnungscoëfficient 75
d) Versuche von Andrews 79
e) Kritische Temperatur 87

Seite

Neuntes Kapitel.

Werthe von K 103

Zehntes Kapitel.

Moleculare Dimensionen 106

Elftes Kapitel.

Anwendung auf die mechanische Wärmetheorie 112

Zwölftes Kapitel.

Uebereinstimmende Eigenschaften der Normalcurven des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit für verschiedene Körper und eine Andeutung für die Gestalt dieser Curven bei Gemengen . . . 124

Dreizehntes Kapitel.

Die Ausdehnungs- und Zusammendrückbarkeitscoëfficienten in übereinstimmenden Zuständen verschiedener Flüssigkeiten 151

Nachtrag zum neunten und zehnten Kapitel.

Weitere Werthe von K. 165

Erstes Kapitel.

Allgemeine Betrachtungen.

Die Vorstellung, nach der die Molecüle eines im molecularen Gleichgewicht befindlichen Körpers in Ruhe verharren und nach der die Unveränderlichkeit der Abstände der Molecüle von einer abstossenden Kraft herrühren soll, ist allgemein aufgegeben worden. Sie war auch gegenüber den aus dem Princip von der Erhaltung der Kraft abgeleiteten Consequenzen nicht mehr haltbar. Denn, wenn auch die mechanische Wärmetheorie, um sich von einer jeden Hypothese frei zu halten, die eigentliche Natur der Körper, auf die sich ihre Gesetze erstrecken, unbestimmt lässt, so ist doch die Annahme einer abstossenden Kraft zwischen den Molecülen, besonders bei Gasen, mit dem genannten Princip, dem Begriff von Arbeit, von potentieller und kinetischer Energie und der Aequivalenz von Arbeit und Wärme nicht in Einklang zu bringen.

Wird ein Massenpunkt von einem anderen mit einer Kraft $=f(r)$ angezogen, so wird, wenn der Abstand von r_0 auf r_1 wächst, eine Arbeit $=\int_{r_0}^{r_1} f(r)\,dr$ verrichtet sein. Wir sagen alsdann, dass eine ebenso grosse potentielle Energie gewonnen ist; während die Mechanik lehrt, dass eine äquivalente Grösse kinetischer Energie verloren ging. Umgekehrt, entfernt sich ein Punkt unter dem Einfluss einer abstossenden Kraft, so geht eine gewisse potentielle Energie verloren, dafür tritt aber eine äquivalente Menge kinetischer Energie auf.

Endlich lehrt die Physik, dass da, wo verrichtete Arbeit in neu erzeugter kinetischer und potentieller Energie nicht

vollständig wiedergefunden wird, der übrige Theil eine äquivalente Wärmemenge hervorbringt.

Vergleichen wir mit den obigen Betrachtungen die Resultate der Versuche von Joule und Thomson, so zeigen diese, dass mit ihnen die Annahme abstossender Kräfte im Widerspruch steht. Dehnen sich nämlich die sogenannten permanenten Gase, ohne äusseren Druck zu überwinden, aus, so erfahren sie keine Erhöhung, wohl aber eine Erniedrigung ihrer Temperatur. Hätten wir es hier mit abstossenden Kräften zu thun, so hätte infolge der Vergrösserung des durch das Gas eingenommenen Raumes die potentielle Energie abgenommen und das Gas müsste sich erwärmt haben. Ebenso würde beim Zusammendrücken eines Gases, wenn der äussere Druck immer der Spannkraft desselben gleich ist, eine gewisse Menge potentieller Energie erzeugt werden, im Falle die Spannkraft in einer Abstossung bestände. Die mechanische Wärmetheorie würde also nicht festsetzen können, dass eine Menge Wärme äquivalent mit der äusseren Arbeit erzeugt worden ist. Somit muss wohl die Spannkraft der Gase in etwas anderem als in einer Abstossung gesucht werden.

Besteht aber zwischen den Theilchen eines Gases keine abstossende Kraft, so dürfte dieselbe auch kaum zur Erklärung für den flüssigen oder festen Aggregatzustand nöthig sein. Dass auch in diesen Zuständen der Widerstand gegen eine Volumenverminderung nicht einer abstossenden Kraft im eigentlichen Sinne zuzuschreiben ist, lehrt gleichfalls der Versuch. Auch bei flüssigen und festen Körpern, die sich durch Erwärmung ausdehnen, wird durch Compression Wärme erzeugt, und zwar mehr als der verbrauchten äusseren Arbeit entspricht. Wenn nun neben der Anziehung der einzelnen Theilchen auch noch eine Abstossung derselben stattfände und der äussere Druck dazu dienen sollte, um den Ueberschuss der Abstossung über die Anziehung zu überwinden, so würde die geleistete Arbeit wieder ganz oder theilweise in der Vermehrung der potentiellen Energie wiedergefunden werden; es würde dann weniger Wärme entwickelt werden, als der äusseren Arbeit entspricht.

Wir haben uns daher nach einer anderen Ursache umzu-

sehen, um die Thatsache zu erklären, dass einander anziehende Theilchen, obgleich durch leere Räume geschieden, nicht zusammenfallen. Diese finden wir in der Bewegung der Molecüle, und zwar muss dieselbe so beschaffen sein, dass sie einer Volumenverminderung entgegenwirkt und sich so als abstossende Kraft erweist. Betreffs der Art dieser Bewegung sind für die verschiedenen Aggregatzustände mehr oder weniger ausgebaute Vorstellungen entwickelt worden. Besonders für die sogenannten Gase haben vor allen die Untersuchungen von Clausius und Maxwell die Theorie der Wärmebewegung durchgeführt. Bevor wir jedoch auf die Art dieser Bewegung in den verschiedenen Aggregatzuständen näher eingehen, wollen wir nach einem von Clausius (1870) gegebenen Theorem die Beziehung zwischen der lebendigen Kraft der Bewegung und der molecularen Anziehung aufstellen. Clausius gibt diese Formel, um nach der Mechanik entlehnten Sätzen das zweite Gesetz der mechanischen Wärmetheorie zu beweisen. Wir führen die Formel aus für den eben erwähnten Zweck.

Zweites Kapitel.

Ableitung der Grundgleichung für die Isotherme.

Wir denken uns eine Anzahl Massenpunkte, die zusammen einen unveränderlichen Theil des Raumes erfüllen. Sie mögen vorläufig in Bewegung sein. Das Resultat unserer Berechnung soll uns ein Maass für die Bewegung finden lassen, oder uns lehren, sobald dieses gleich Null ist, dass die Punkte in Ruhe sind. Für die Art der Bewegung setzen wir nur voraus, dass sie, wie Clausius sich ausdrückt, stationär ist, das heisst: die Abstände der Massepunkte von einem beliebigen Punkte sind variabel, aber nur innerhalb sehr engen Grenzen, oder im Fall die Vergrösserung dieser Abstände einen merkbaren Werth erhalten sollte, muss die Ortsveränderung eine derartige sein, dass man sich vorstellen kann, die Theilchen haben unter einander die Plätze gewechselt. Diese Vorstellung ist bei den Theilchen eines im Gleichgewicht verharrenden Körpers verwirklicht. Sind die Componenten der Kraft, die in einem

gegebenen Augenblick auf die Massenpunkte wirken, X, Y, Z, ferner die Coordinaten der Punkte x, y, z, so kommt es darauf an, die Werthe für ΣXx, ΣYy, ΣZz zu finden.

Es ist für jedes Theilchen $m \cdot d^2x/dt^2 = X$ und daher:

$$\Sigma Xx = \Sigma m x \frac{d^2x}{dt^2}.$$

Differentiren wir $x \cdot dx/dt$ nach t, so ist:

$$\frac{d\left(x\frac{dx}{dt}\right)}{dt} = x\frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \tag{1}$$

und da $x\frac{dx}{dt} = \frac{d\left(\frac{x}{2}\right)^2}{dt}$, so können wir (1) schreiben:

$$\Sigma m \frac{d^2\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt^2} = \Sigma m x \frac{d^2x}{dt^2} + \Sigma m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

oder:

$$\Sigma Xx = \Sigma m \frac{d^2\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt^2} - \Sigma m V_x^2. \tag{2}$$

Bleibt die Masse sämmtlicher Massenpunkte constant, so kann man sie unter das Differentialzeichen bringen und nach dem Begriff der stationären Bewegung $mx^2/2$ als constant ansehen, falls für die beiden anderen Ausdrücke in (2) ihr Mittelwerth in einer kürzeren oder längeren Zeit genommen wird, sodass $\Sigma \frac{d^2 m\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt^2} = 0$ ist.

Handelt es sich um periodische Bewegungen von gleicher Schwingungsdauer, so würde man (2) nach t integriren und wird (2), wenn τ die Schwingungszeit vorstellt, für jedes Theilchen:

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau Xx\,dt = \frac{m}{\tau}\left[\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_\tau - \left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_0\right] - \frac{m}{\tau}\int_0^\tau \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt.$$

Aber da $\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_\tau = \left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_0$ ist, fallen die betreffenden Ausdrücke fort, während die übrigbleibenden die Mittelwerthe von Xx und V_x^2 darstellen.

Sind die Bewegungen nicht periodisch, so ist die Differenz $\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_\tau - \left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_0$ nicht gleich Null. Aber nach dem Begriff der stationären Bewegung kann sich $(mx^2/2)$ nur wenig ändern. Dagegen können wir τ, wodurch die Differenz dividirt wird, stets zunehmen lassen. Die Differenz selbst kann nicht fortwährend zunehmen, und schliessen wir daraus, das τ so gewählt werden kann, dass auch dann noch die Gleichung gilt. Die Mittelwerthe von $-\Sigma Xx$ sind gleich den Mittelwerthen von $\Sigma m V_x^2$.

Haben die Theilchen nicht alle dieselbe Masse, und muss man den Körper etwa als eine Mischung oder eine chemische Verbindung betrachten, so gilt für jede Art von Theilchen unter denselben Voraussetzungen dieselbe Gleichung.

Somit hat man in allen genannten Fällen:

$$-\Sigma Xx = \Sigma m V_x^2. \tag{3}$$

Analog erhalten wir:

$$-\Sigma Yy = \Sigma m V_y^2 \tag{4}$$

$$-\Sigma Zz = \Sigma m V_z^2. \tag{5}$$

Setzen wird:

$$V_x^2 + V_y^2 + V_z^2 = V^2,$$

so ergibt die Summirung von (3), (4) und (5):

$$\sum \frac{m}{2} V^2 = -\tfrac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz). \tag{6}$$

Sind nur anziehende Kräfte zwischen den Theilchen des Körpers vorhanden oder ist obendrein noch ein nach innen gerichteter Druck nöthig, um das Gleichgewicht zu erhalten, so liefert die rechte Seite von (6) nur einen positiven Werth und kann niemals Null sein. Aus anderen Formen, auf die wir sogleich diese Seite bringen wollen, wird dies sich von selbst ergeben.

Die Theilchen sind also in Bewegung und zugleich kennen wir einen Ausdruck für die Grösse der lebendigen Kraft dieser Bewegung. Bei Gasen in sehr verdünntem Zustand, wobei wir vorläufig die gegenseitige Anziehung vernachlässigen wollen,

lehrt uns die Erfahrung, dass äussere Kräfte nöthig sind um das Gleichgewicht zu erhalten. Dann bedeuten X, Y, Z die Componenten der Kräfte, die senkrecht auf die Oberfläche wirken und die Rolle der fehlenden anziehenden Kräfte übernehmen müssen.

Bevor wir aus Gleichung (6) weitere Schlüsse ziehen, wollen wir einige andere Formen abzuleiten versuchen, auf die:

$$\Sigma(Xx + Yy + Zz)$$

gebracht werden kann.

Die Kraft, die auf ein Theilchen wirkt, sei R, die Winkel, die ihre Richtung mit den Axen bildet α, β, γ. Nennen wir den Abstand des Massenpunktes, auf den die Kraft wirkt, vom Anfangspunkte r und die Winkel von r mit den Axen α_1, β_1, γ_1, so lässt sich:

$$\Sigma(Xx + Yy + Zz)$$

durch:

$$\Sigma Rr(\cos\alpha\cos\alpha_1 + \cos\beta\cos\beta_1 + \cos\gamma\cos\gamma_1)$$

oder:

$$-\Sigma Rr\cos(R,r) = \Sigma m V^2 \tag{7}$$

darstellen.

Die Kraft, die der Punkt a auf b ausübt, ist gleich und entgegengesetzt der von Punkt b auf a ausgeübten. Dieselbe sei anziehend und gleich f. Dann kann die Summe der zwei durch die Kraft zwischen a und b gelieferten Ausdrücke folgendermassen auf eine sehr einfache Gestalt gebracht werden. Für a ist der durch die Anziehung von b gelieferte Ausdruck $fr\cos(f,r)$ und für b liefert die Kraft den Werth $-fr_1\cos(f,r_1)$. Nun ist aber $r\cos(f,r)$ die Projection von r auf die Linie ab und $r_1\cos(f,r_1)$ die von r_1 auf dieselbe Linie. Die Differenz dieser Projectionen ist die Linie selbst. Somit ist die Summe der beiden genannten Ausdrücke, wenn ϱ den Abstand der beiden Punkte darstellt, gleich $f.\varrho$. Auf diese Weise geht (6) über in:

$$\sum\frac{m}{2}V^2 = \tfrac{1}{2}\Sigma f\varrho - \tfrac{1}{2}\Sigma Rr\cos(R,r). \tag{8}$$

In der letzten Gleichung bezieht sich $\Sigma f\varrho$ auf alle molecularen Kräfte, falls eine Kraft, die zwischen zwei Molecülen wirkt, nur einmal in Rechnung gebracht wird.

Dagegen hat der letzte Ausdruck allein Bezug auf äussere Kräfte.

Man kann auch die Gleichung (8) unmittelbar aus (6) ableiten ohne die Gleichung (7) zu Hülfe zu nehmen.

Der Ausdruck Xx wird für die einzelne Kraft von b auf a, für den Punkt $a = fx.(x_1 - x)/\varrho$, für den Punkt $b = -fx_1.(x_1 - x)/\varrho$. Die Summe davon ist gleich $-f.(x_1 - x)^2/\varrho$. Analog erhält man für $Yy - f.(y_1 - y)^2/\varrho$ und für $Zz - f.(z_1 - z)^2/\varrho$. Es wird also für die Kraft, die zwischen a und b wirkt:

$$Xx + Yy + Zz = -f\varrho.$$

Um die Ausdrücke, die sich auf die äusseren Kräfte beziehen, abzuleiten, nehmen wir an, dass der Druck über die Gesammtoberfläche gleichmässig vertheilt ist und senkrecht auf dieselbe wirkt. Von der Schwerkraft sehen wir ab. Hierbei bedienen wir uns eines Satzes von Green, der in der Potentialtheorie der electrischen Massen vielfach angewendet wird. Derselbe hat gewöhnlich die Form:

(A) $$\int \Delta^2 V\, dk = \int \frac{dV}{dn}\, ds.$$

V ist eine Function von x, y, z, dk ein Element des Körpers, während die Integration über alle Punkte eines bestimmten Raumes sich erstrecken muss. dV/dn ist der sogenannte Differentialquotient von V nach der Normalen auf die Oberfläche, wovon ds ein Element bildet und muss die Integration in diesem zweiten Gliede über die ganze Oberfläche des betreffenden Raumes ausgedehnt werden.

Ist N die Grösse des normalen Druckes auf die Einheit der Oberfläche, so ist zu bestimmen:

$$\int Nr \cos(N, r)\, ds$$

oder:

$$\tfrac{1}{2} N \int \frac{d(r^2)}{dr}\, ds \,.\, \cos(N, r).$$

Es ist aber:

$$\frac{d(r^2)}{dn} = \frac{d(r^2)}{dx}\frac{dx}{dn} + \frac{d(r^2)}{dy}\frac{dy}{dn} + \frac{d(r^2)}{dz}\frac{dz}{dn}$$

$$= 2\{x \cos(N, X) + y \cos(N, Y) + z \cos(N, Z)\}$$

$$= 2r \cos(N, r) = \frac{d(r^2)}{dr} \cos(N, r).$$

Substituirt man diesen Werth von $d(r^2)/dr \cos(N, r)$ in das zu suchende Integral, so nimmt es die Form an:

$$\tfrac{1}{2} N \int \frac{d(r^2)}{dn} ds.$$

Dies ist nach (A) gleich:

$$\tfrac{1}{2} N \int \Delta^2(r^2) dk = 3 Nv,$$

wo v das Volumen vorstellt.[1])

Die Gleichung (8) geht nunmehr für einen gleichmässigen normalen Druck über in:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{1}{2} \Sigma f \varrho + \tfrac{3}{2} Nv. \tag{9}$$

Die Ueberführung von:

$$\int Nr \cos(N, r) ds$$

in die Form $3Nv$ geschieht einfacher in folgender Weise. Es stellt das Element $r \cos(N, r) ds$ 'dreimal das Volumen einer Pyramide dar, die den Anfangspunkt zur Spitze, ds zur Basis hat und deren Höhe $r \cos(N, r)$ ist. Summiren wir dies über die ganze Oberfläche, indem wir die Elementarpyramiden, bei denen $\cos(N, r)$ negativ ist, als negativ rechnen, so erhalten wir dreimal das Volumen des Körpers.

Lassen wir zunächst ein Gas aus Massenpunkten bestehen, die keine Anziehung auf einander ausüben, dann fällt in (9) der Ausdruck $\frac{1}{2} \Sigma f \varrho$ fort und wir erhalten die zuerst von Clausius gefundene Gleichung:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2} Nv. \tag{10}$$

Ist V_1^2 der Mittelwerth der Geschwindigkeitsquadrate, so wird (10):

$$\tfrac{1}{2} M V_1^2 = \tfrac{3}{2} Nv$$

und wenn δ die Dichte und g die Intensität der Schwerkraft bedeutet, so ist $M = v\delta/g$ und es kann (10) auch geschrieben werden:

---

1) Siehe Einleitung in die Electrostatik von Aug. Beer, p. 15. Ich lasse diese Ableitung voraufgehen, nicht weil sie einfacher ist, sondern weil ich an die Möglichkeit glaube, viele Sätze aus der Potentialtheorie in der Gravitations- und Electricitätslehre auf die Molecularkräfte anwenden zu können. Ich möchte wenigstens darauf aufmerksam machen.

$$(11) \qquad V_1^2 = 3N\frac{g}{\delta} = 3N\frac{g}{\delta_0}(1 + \alpha t).$$

Der Druck (N) ist in Kilogrammen pro Quadratmeter, die Dichte (δ) in Kilogrammen pro Cubikmeter und g und V_1 in Metern ausgedrückt.

Eine der für Gase entwickelten gerade entgegengesetzte Vorstellung kann man bei der Betrachtung der Flüssigkeiten annäherungsweise zu Grunde legen. Hier können wir den äusseren Druck wegdenken; aber die molecularen Kräfte dürfen dann nicht vernachlässigt werden und müssen dem Einfluss der Wärmebewegung, infolge deren die Theilchen sich fortwährend von einander zu entfernen suchen, das Gleichgewicht halten.

Wir können als bewiesen annehmen, dass die moleculare Kraft nur auf sehr geringe Abstände sich merkbar macht oder dass sie bei Vergrösserung des Abstandes der Theilchen so schnell abnimmt, dass sie auf messbare Entfernungen unmerkbar wird. Untersuchungen nach dem Abstand, bei dem sich die Wirkung noch geltend macht, haben noch kein übereinstimmendes Resultat ergeben, kommen jedoch darin überein, dass sie diesen Abstand als sehr gering erkennen lassen. Schon die allgemein angenommene Vorstellung, dass bei Gasen die Anziehung fast ganz fehlt, ist ein Ausdruck für die geringe Grösse dieses Abstandes.

Ferner können wir auch als durch das Experiment vollständig gerechtfertigt die Vorstellung betrachten, dass eine Flüssigkeit, die durchweg dieselbe Temperatur besitzt, überall dieselbe Dichte hat. Erkennen wir auch die Möglichkeit an, dass die Dichte in einer dünnen Schicht an der Oberfläche eine andere ist als mitten in der Flüssigkeit, so lehrt uns doch die Untersuchung, dass die Dicke dieser Schicht zu gering ist, um sie bis jetzt experimentell bestimmen zu können.

Betrachten wir nun die Theilchen einer Flüssigkeit, wie wir es bis jetzt bei Gasen gethan haben, als Massenpunkte, so können wir auch für Flüssigkeiten die Gleichung (6) auf eine Form bringen, die mit der von (10) für Gase vollständig übereinstimmt.

Da wir keinen äusseren Druck annehmen, so haben die X, Y, Z nur Bezug auf diejenigen Kräfte, die auf jeden Massen-

punkt durch die anderen vorhandenen ausgeübt werden. Aus unserer anfänglichen Bemerkung — betreffs des geringen Abstandes der molecularen Wirkung — folgt, dass wir für jeden Massenpunkt nur die Theilchen als vorhanden anzunehmen brauchen, die in einer um diesen Punkt beschriebenen Kugel mit sehr kleinem Radius sich befinden. Man nennt diese kleine Kugel gewöhnlich die Wirkungssphäre des betrachteten Punktes und den Abstand, bis auf den sich die moleculare Wirkung merkbar macht, den Radius der Wirkungssphäre.

Aber nach unserer zweiten Bemerkung, dass die Dichte durch die ganze Masse dieselbe ist, folgt dann auch, dass jeder Punkt der Flüssigkeit, um den wir eine solche ganz mit Flüssigkeit gefüllte Kugel zeichnen können, im Gleichgewicht ist. Dies sagt nicht, dass er unter dem Einfluss der Attraction und Wärmebewegung zusammen im Gleichgewicht ist, obschon dies für die Masse im Ganzen der Fall sein wird, sondern allein unter dem Einfluss der Attraction. Mit anderen Worten, die Kräfte X, Y, Z sind für alle genannten Punkte im Mittel gleich Null. Mithin auch für alle Punkte der Ausdruck $\Sigma(Xx + Yy + Zz)$ gleich Null. Wir finden demnach für die Punkte in einer Flüssigkeit Verhältnisse, welche mit denen bei Gastheilchen die grösste Uebereinstimmung erkennen lassen. Auf die Gastheilchen wirken keine Kräfte, auf die Theilchen innerhalb der Flüssigkeit solche, die einander aufheben. In beiden Fällen wird also die Bewegung ungestört vor sich gehen, so lange keine Zusammenstösse eintreten.

Die Theilchen, für welche die Kräfte gleich Null gesetzt werden können, machen wohl von vorn herein den grössten Theil der Masse aus und es bleiben nur noch solche übrig, für die die molecularen Kräfte durch andere nicht ganz aufgehoben werden. Diese letzteren liegen in der Oberfläche und bilden, was den Raum anbetrifft, den sie einnehmen, eine dünne Schicht von der Dicke des Radius der Wirkungssphäre. Die einzelnen Theilchen werden nach innen gezogen. Zeichnen wir dann wieder um ein derartiges Theilchen die Kugel von der Grösse der Wirkungssphäre, so fällt ein Theil dieser Kugel ausserhalb der Flüssigkeit. In diesem Falle fehlt also ein Theil der Flüssigkeit, die nöthig gewesen wäre, um den Punkt im

Gleichgewicht zu halten. Es bleibt also eine Kraft übrig, ebenso gross als die Anziehung, die der Punkt von der fehlenden Masse erfahren würde. Später wollen wir einige Formeln angeben, unter denen diese Kraft dargestellt werden kann, und dann auch, wie dieselbe, die auf ein Oberflächenelement wirkt, sich bei Berücksichtigung der Form der Oberfläche verändert. Vorläufig genügt es, die Richtung der Kraft zu suchen, während wir, um die Gleichheit der Kraft an verschiedenen Punkten der Oberfläche annehmen zu können, uns die Oberfläche kugelförmig denken — die einzige Form, unter der denn auch eine Flüssigkeit, dem Einfluss äusserer Kräfte entzogen, im Gleichgewicht sein kann. Wir bestimmen die Richtung dieser Kraft senkrecht auf die Oberfläche, ohne Rücksicht auf die Form dieser Oberfläche, da die Theilchen einer Flüssigkeit vollkommen leicht beweglich sind. Weil jedoch nicht alle Flüssigkeiten diese Eigenschaft in gleichem Maasse besitzen, schliessen wir diejenigen, die gewissermassen den Uebergang zu dem festen Aggregatzustand bilden, von unserer Betrachtung aus.

Wir gelangen so zu dem Schluss, dass an der Oberfläche einer Flüssigkeit senkrecht nach Innen gerichtete Kräfte wirken. Es ist allerdings richtig, dass die Angriffspunkte dieser Kräfte nicht allein gerade in die Oberfläche fallen, aber die Versetzung derselben in die Oberfläche wird wegen der geringen Dicke der betrachteten Schicht kaum von Einfluss auf das Resultat sein. Somit sind wir bei Flüssigkeiten zu dem gleichen Resultat wie bei den Gasen gelangt. Hier wirken auch innerhalb der Masse keine Kräfte, sondern nur solche senkrecht auf die Oberfläche. Ist N die Grösse dieser molecularen Kraft pro Quadratmeter, so erhalten wir auch in diesem Falle:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2} N v. \tag{12}$$

Hätten wir die Kräfte nicht alle in die Oberfläche versetzt, so würden wir eine Anzahl von normalen Kräften zu betrachten haben, die sich durch die Oberflächenschicht in einer Reihe von parallelen Schichten vertheilen. Wirken in den verschiedenen Schichten die Kräfte N_1, N_2 etc. und

schliessen diese Schichten die Volumina v_1, v_2 etc. ein, so bekommen wir:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2} \sum_1^n N_n v_n.$$

Nennen wir die Summe von N_1, N_2 etc. N, v das Gesammtvolumen der Flüssigkeit und v_1 das Volumen innerhalb der Oberflächenschicht, so haben wir:

$$\tfrac{3}{2} Nv > \Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 > \tfrac{3}{2} N v_1.$$

In allen Fällen, worin v und v_1 nicht merkbar verschieden sind, werden wir uns mit (12) begnügen können.

Als Zwischenzustand zwischen Flüssigkeiten, bei denen wir keinen äusseren Druck annahmen, und Gasen, bei denen wir die molecularen Kräfte fehlen liessen, haben wir den Zustand, in dem beide Factoren vorhanden sind. Wir werden weiter unten sehen, dass dies eigentlich der einzig vorkommende ist. Wir nehmen also allerdings moleculare Anziehung an, aber die Erfahrung lehrt uns, dass diese allein nicht hinreicht, um der Wärmebewegung Widerstand zu leisten. Beiläufig gleicht dieser Zustand, nämlich der von sehr dichten Gasen oder Dämpfen, äusserlich mehr dem der sogenannten vollkommenen Gasen als dem der Flüssigkeiten, da immer Wände nöthig sind, um den Stoff innerhalb des ihm angewiesenen Raumes festzuhalten.

In diesem Aggregatzustand bezieht sich also:

$$-\Sigma(Xx + Yy + Zz)$$

sowohl auf äussere wie auf innere Kräfte. Suchen wir den Werth dieses Ausdrucks erst, soweit er äussere Kräfte betrifft, so finden wir gerade wie bei Gasen die Summe der Ausdrücke für den äusseren Druck gleich $\frac{3}{2} Nv$. Aber auch für die Molecularkräfte muss die Summe der obigen Producte ein Resultat von gleicher Form liefern. Bei Dämpfen wird jedes Theilchen im Innern im Gleichgewicht sein und sehen wir die Theilchen als Massenpunkte an, so wird die Summe der Ausdrücke für die auf die Theilchen wirkenden Kräfte verschwinden. Aber auch bei Dämpfen bleiben gerade so wie bei Flüssigkeiten als wirkende Kräfte allein die übrig, welche

auf die Theilchen in der äussersten Schicht ihren Einfluss ausüben. Wir können dieselben wohl ohne Bedenken in diesem Falle als auf die Oberfläche wirkende Kräfte in Rechnung bringen. Sie werden sich als Vermehrung des äusseren Druckes geltend machen. Dieser moleculare Druck, der sich hier zum äusseren addirt, ist sicher viel kleiner, als bei Flüssigkeiten, da die Dichte der Dämpfe sehr viel kleiner ist, als die der Flüssigkeiten. In einem bestimmten Theile der Wirkungssphäre befindet sich also weniger Masse, und da auch bei molecularen Kräften die Anziehung wohl der Masse proportional sein wird, bleibt für jedes Theilchen der Oberflächenschicht nur eine kleine nach innen gerichtete Kraft übrig. Sei der moleculare Druck auf den Quadratmeter N_1, so wird (6) für Dämpfe:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2}(N + N_1) v. \tag{13}$$

In Gleichung (13) ist der Satz enthalten, dass für die Körper in diesem Zustande das Product aus dem äusseren Druck in das Volumen kleiner ist, als es unter der Voraussetzung, dass wir es mit einem vollkommenen Gas zu thun haben, gefunden wird. Um ein constantes Product zu finden, müssen wir nicht N, sondern $N + N_1$ mit v multipliciren. Die Differenz $N_1 v$ des wahren Products von Druck in Volumen und des durch den Versuch gelieferten Products kann uns einigermassen auf die Grösse der molecularen Kraft schliessen lassen. Bleibt diese Differenz constant, so würde daraus folgen, dass auch der moleculare Druck bei constanter Temperatur in umgekehrtem Verhältniss zu dem Volumen steht. Wir haben jedoch keinen Grund, à priori diesen Schluss zu machen. Wie wir später sehen werden, ist eher zu erwarten, dass der Druck dem Quadrat der Dichte proportional ist. In diesem Falle wird $N_1 v$ mit der Verminderung des Volumens zunehmen, ein Resultat, das ganz übereinstimmt mit dem Satze, dass bei nicht vollkommenen Gasen das Product von Druck in Volumen bei wachsendem Druck abnimmt.

Ist eine Flüssigkeit einem äusseren Druck unterworfen, der, wie wir wissen, senkrecht auf der Oberfläche überall gleich stark sein muss, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit nicht dem

Einfluss der Schwerkraft unterliegt, so wird (6) gerade wie bei Dämpfen auf die Form:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2}(N + N_1) v$$

reducirt.

Es muss wohl berücksichtigt werden, dass die Beziehung zwischen N und N_1 in diesem Falle eine ganz andere ist, als bei Dämpfen. Bei Flüssigkeiten ist N_1 (der moleculare Druck) ungleich viel grösser, als N gewöhnlich sein kann. Die geringe Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten bei der Vermehrung des äusseren Druckes um eine Atmosphäre kann uns daher nicht in Erstaunen setzen. Die Druckvermehrung, die die Flüssigkeit dabei erfährt, ist von so geringer Bedeutung, dass man früher meinen konnte, Flüssigkeiten seien incompressibel.

Gleichung (13) gibt eine Beziehung zwischen v und N. Nehmen wir v als Abscisse und N als Ordinate, so erhalten wir, die Temperatur und somit V constant setzend, die unter dem Namen der Isotherme bekannte Curve. Diese Beziehung gilt dann unverändert, wenn wir die Molecüle als Punkte annehmen. Da dies aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist, wird (13), um sie auf wirklich vorhandene Stoffe anwenden zu können, einer Correction bedürfen, die wir weiter unten entwickeln werden. Dabei muss sich N_1 als Function von v ergeben. Die Gleichung (13) kann somit als die Grundgleichung der Isotherme betrachtet werden.

Drittes Kapitel.

Analytischer Ausdruck für den molecularen Druck.

Wir gehen nunmehr dazu über, einen analytischen Ausdruck für die Grösse des molecularen Druckes bei einer Gruppe von Theilchen zu entwickeln, die Kräfte, welche in merkbaren Abstände Null sind, auf einander ausüben.

Um einen der Ausdrücke für diese Kraft zu erhalten, werden wir dem von La Place in seiner „Mecanique Céleste“ eingeschlagenen Gange folgen.[1])

---

1) Mec. Cél. Tome IV. p. 399.

Zunächst bestimmen wir die Anziehung einer Kugel auf eine unendlich dünne Säule, die senkrecht auf der Oberfläche steht und ausserhalb der Kugel liegt.

Sei (Taf. I Fig. 1) M der Mittelpunkt der gegebenen Kugel, P einer der Punkte, die zu der Flüssigkeitssäule gehören, und $MP = r$. Denken wir uns um M eine dünne kugelförmige Schale gelegt, zwischen den Radien u und $u + du$. Ein Element dieser Schale hat den Inhalt:

$$u^2 du \sin\vartheta . d\vartheta\, d\omega$$

wo ϑ den Winkel darstellt, den MQ mit MP bildet, und ω den Winkel der Ebene durch MP und MQ mit einer festen Ebene. Nennen wir f den Abstand von Q bis P, so ist:

$$f^2 = r^2 + u^2 - 2ur\cos\vartheta.$$

Bezeichnen wir mit $\varphi(f)$ die Kraft, welche auf das Theilchen in P durch die Masseneinheit in Q ausgeübt wird, so ist $Du^2 du . \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega\, \varphi(f)\cos(f,r)$ die Kraft, die das Element Q längs der Linie, die P mit dem Mittelpunkt verbindet, auf P ausübt, wobei D die Dichte der Kugel bedeutet.

Wenn $\varphi(f)$ die Kraft darstellt, so ist $\int \varphi(f)\, df$ die verrichtete Arbeit und dieses Integral zwischen den Grenzen ∞ und f möge die Form $c - \pi(f)$ annehmen. Hier stellt c die gesammte potentielle Energie dar, die der Punkt P besitzt, wenn er auf unendlichen Abstand von der in Q vorhandenen Masse entfernt ist. $\pi(f)$ ist dann die durch die Annäherung bis auf den Abstand f verloren gegangene potentielle Energie, sodass $c - \pi(f)$ als die noch für den Punkt P durch den Einfluss der Masseneinheit in Q vorhandene Menge zu betrachten ist.

Hat f einen merklichen Werth, so ist $c - \pi(f)$ gerade so gross wie bei unendlichem Abstand, also $\pi(f)$ gleich Null.

$$Du^2 du \sin\vartheta . d\vartheta . d\omega \{c - \pi(f)\}$$

stellt somit die potentielle Energie dar, die P durch das Vorhandensein von Q besitzt. Differentiren wir diesen Ausdruck nach r, so erhalten wir die Grösse der Kraft nach dieser Richtung, wovon man sich auch im Hinblick auf die Gleichheit von $\cos(f,r)$ und df/dr überzeugen kann.

Integriren wir nun zunächst nach ω, so gibt das Resultat die potentielle Energie von P, herrührend von einem durch Q gehenden Ring, der senkrecht auf der Linie MP steht. In diesem Falle sind die Grenzen $\omega = o$ und $\omega = 2\pi$. Das Integral erhält die Form:

$$2\pi Du^2 du \sin\vartheta\, d\vartheta \{c - \pi(f)\}.$$

Dieser Ausdruck ist nun weiter nach ϑ zu integriren. Das erste Glied gibt zwischen $\vartheta = o$ und $\vartheta = \pi$ den Werth $4c\pi Du^2 du$. Das zweite Glied kann mit Hülfe von $\sin\vartheta . d\vartheta = f . df / ru$, wie aus der Differentiation von $f^2 = r^2 + u^2 - 2ru\cos\vartheta$ erhellt, auf die Form gebracht werden:

$$-2\pi D \frac{u^2 . du}{u . r} \int f . df \pi(f).$$

Wir haben dann als Grenzen von f:

für $\vartheta = o$; $f = r - u$; für $\vartheta = 180^0$; $f = r + u$.

Sei $\int -f . df . \pi(f) = \psi(f)$, so muss $\psi(f)$ die Eigenschaft haben, für endliche Werthe von f gleich Null zu werden; und das Integral, das die Grösse der noch vorhandenen potentiellen Energie angibt, welche P unter dem Einfluss der kugelförmigen Schale besitzt, hat die Form:

$$4\pi cDu^2 du + 2\pi D \frac{u}{r} du \{\psi(r+u) - \psi(r-u)\}.$$

Diese Function werden wir nun nach r zu differentiren haben, um die Grösse der Anziehung nach r zu finden, welche, wie leicht einzusehen, zugleich die resultirende Anziehung liefert.

Indessen, wenn wir nach der Differentiation den Ausdruck wieder nach r integriren, um die Attraction zu finden, die auf das Flüssigkeitssäulchen insgesammt ausgeübt wird, werden wir natürlich dieselbe Function wieder erhalten. Offenbar muss hierbei dasselbe überall gleiche Dichte haben, was La Place stets bei seinen Entwicklungen vorauszusetzen scheint. Fängt das Flüssigkeitssäulchen auf einem Abstand b von M an gerechnet an, so muss für $r = b$ die Attraction gleich Null sein. Infolge dessen wird die Attraction, die eine Säule von gleicher Dichte mit einer Höhe $r - b$ von der Flüssigkeitsschale erleidet, gleich:

$$2\pi D \frac{u}{r} du \{\psi(r+u) - \psi(r+u)\}$$

$$- 2\pi D \frac{u}{b} du \{\psi(b+u) - \psi(b-u)\}.$$

Besitzt die Säule eine endliche Höhe, so werden wir $\psi(r-b) = o$ setzen können, doch ebenso dann auch um so eher $\psi(r+u)$, $\psi(b+u)$, $\psi(r-u)$. Es bleibt dann für die Attraction allein übrig:

$$2\pi D \frac{u}{b} du \psi(b-u).$$

Und auch dieser Ausdruck hat nur dann noch einen Werth, wenn $b-u$ äusserst klein ist.

Um endlich die Attraction der ganzen Kugel zu finden, muss der Ausdruck noch nach u integrirt werden. Nehmen wir an, dass das Flüssigkeitssäulchen gerade auf der Kugel ruht, so werden die Grenzen $u = o$ und $u = b$ und somit der Ausdruck für die Gesammtattraction:

$$\frac{2\pi}{b} \int_0^b D u \, du \, \psi(b+u).$$

Ist D constant, so kann man es vor das Integralzeichen setzen und erhält dann:

$$\frac{2\pi D}{b} \int_0^b u \, du \, \psi(b-u).$$

Bei einer Kugel von nicht gleichmässiger Dichte soll dieselbe wenigstens in einer concentrischen Schale constant sein, sodass wir erst jetzt eine mögliche Aenderung in der Dichte zu berücksichtigen haben. Zufolge einer früheren Bemerkung sind wir berechtigt für variable Dichte dieselbe bei einer im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit gleich $D\{1 - f(b-u)\}$ zu setzen, wo $f(b-u)$ die Eigenschaft hat, für endliche Werthe von $b-u$ gleich Null zu werden.

Substituiren wir im letzten Integral z für $b-u$, so erhalten wir die Form:

$$2\pi D \int_0^b \frac{b-z}{b} dz \, \psi(z)$$

oder sobald wir die Dichte des Flüssigkeitssäulchens nicht gleich 1, sondern auch gleich D setzen:

$$2\pi D^2 \int_0^b \frac{b-z}{b}\, dz\, \psi(z).$$

Dieses Integral zerfällt in:

$$2\pi D^2 \int_0^b \psi(z)\, dz - \frac{2\pi D^2}{b} \int_0^b z\, dz\, \psi(z).$$

Lassen wir die oberste Grenze ins Unendliche wachsen, so können wir schreiben:

$$2\pi D^2 \int_0^\infty \psi(z)\, dz - \frac{2\pi D^2}{b} \int_0^\infty z\, dz\, \psi(z).$$

In dieser Form scheint die Anziehung, die ein derartiges dünnes Flüssigkeitssäulchen von einer Kugel erfährt, aus zwei Ausdrücken zu bestehen, von denen der eine unabhängig ist von der Grösse der anziehenden Kugel und der andere einen Werth hat umgekehrt proportional dem Radius der Kugel, somit darstellbar durch die Form:

$$K - \frac{H}{b}.$$

Die Bedeutung von K ist leicht festzusetzen. Nehmen wir $b = \infty$, so ist K die Anziehung, die eine unendlich dünne Säule erleidet, welche auf einer durch eine ebene Oberfläche begrenzten Flüssigkeit ruht. Es wird dann H/b gleich sein der Anziehung, die eine Flüssigkeitsmenge ausübt, welche man zwischen die ebene Oberfläche und diejenige der Kugel gebracht denken kann.

Offenbar ist H ungleich kleiner als K. Denn es muss jedes der Elemente, aus denen K zusammengesetzt ist, um ein entsprechendes Element von H zu liefern, mit z multiplicirt werden. Aber nur für sehr kleine Werthe von z hat $\psi(z)$ einen endlichen Werth und gerade für die grössten Werthe von z, die noch mit in Rechnung kommen, ist $\psi(z)$ am kleinsten. Besonders zu bemerken ist noch, dass:

$$K - \frac{H}{b}$$

auch die Anziehung darstellt, die nur ein Theil der Kugel auf die Flüssigkeitssäule ausübt; und zwar der Theil, der an der Säule liegt und in seiner Ausdehnung den Radius der Attractionssphäre übertrifft.

Wir gehen nun dazu über die Anziehung zu finden, die auf ein unendlich dünnes Flüssigkeitssäulchen, innerhalb der Masse, und mit dem einen Ende auf der kugelförmigen Oberfläche ruhend, ausgeübt wird.

Wir bestimmen zu dem Ende die Anziehung auf ab (Taf. I Fig. 2) von einer Masse, deren einer Theil unterhalb pq liegt, während der andere sich zwischen pq und einer in Bezug auf pq der ursprünglichen Kugeloberfläche symmetrischen Oberfläche befindet. Ist von den zwei Punkten c und d der eine das Spiegelbild des anderen, befinden sich somit beide in einer zu ab parallelen Linie, der eine soviel unter a, wie der andere darüber, so wird durch beide ab gleichviel nach unten gezogen. Den Beweis dazu liefert Fig. 3 (Taf. I), wenn wir beachten, dass der Theil af der unendlich dünnen Säule, $da\,df \parallel ac$, durch d nicht nach unten gezogen wird. Der durch den Punkt c angezogene Theil der Säule ab liegt also in Bezug auf diesen Punkt gerade so, wie dies mit dem durch d angezogenen Theil der Säule der Fall ist.

Hiernach ist also die Anziehung einer kugelförmig ausgehöhlten Flüssigkeitsmasse auf ein Säulchen, das ausserhalb der Masse senkrecht auf der Oberfläche steht, um soviel grösser als K, als die Anziehung der Kugel allein kleiner als K ist. Und da, um die Säule im Gleichgewicht zu erhalten das Anfüllen der Aushöhlung nöthig und hinreichend ist, wird auch die Anziehung einer Kugel auf ein in der genannten Weise innerhalb gelegenes Säulchen gleich sein:

$$K + \frac{H}{b}.$$

Um endlich den Ausdruck für die Kraft zu finden, mit der ein unendlich dünnes innerhalb einer Flüssigkeit gelegenes Säulchen, das senkrecht auf der Oberfläche steht, nach innen bei einer willkürlichen Form der Oberfläche gezogen wird, kann man in folgender Weise verfahren.

Denken wir uns durch den Punkt, in dem die Flüssigkeits-

säule die Oberfläche berührt, eine Tangentialebene an die Oberfläche gelegt, dann ist die Kraft, mit der das Säulchen nach der Flüssigkeitsmasse gezogen wird, gleich K, im Fall die Masse den gesammten Raum auf der einen Seite der Tangentialebene anfüllt. Es kommt nun also noch darauf an, die Anziehung zu finden, die durch den Theil der Flüssigkeitsmasse, der zwischen der Tangentialebene und der Oberfläche liegt, oder im Fall der Convexität der Oberfläche fehlt, ausgeübt wird. Dazu denken wir durch die Normale auf die Oberfläche zwei Ebenen gelegt, unter dem unendlich kleinen Winkel $d\vartheta$. Dieser Winkel schneidet aus der anziehenden Masse einen Theil aus, der gleich gesetzt werden kann einem Stück, das aus einer auf der einen Seite durch die Tangentialebene, und auf der anderen Seite durch eine kugelförmige Oberfläche begrenzten Flüssigkeitsmasse weggenommen wird, wobei der Radius der Kugel dem Krümmungsradius des Durchschnitts, den eine der Ebenen des Winkels mit der Oberfläche der Flüssigkeit macht, gleich gesetzt wird.

Rechnen wir den Winkel ϑ von einem der Hauptschnitte der Oberfläche und nennen die beiden Hauptkrümmungsradien R und R_1, so wird der Werth des Krümmungsradius für die Ebene, die den Winkel ϑ bildet, aus der Formel:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{\cos^2\vartheta}{R} + \frac{\sin^2\vartheta}{R_1}$$

gefunden.

Ist H/ϱ die Anziehung, die auf die Flüssigkeitssäule durch den gesammten Raum zwischen der Tangentialebene und der Oberfläche der Kugel mit dem Radius ϱ ausgeübt wird, so wird $H/\varrho \,.\, d\vartheta\,/\,2\pi$ die Anziehung durch den in dem unendlich kleinen Winkel gelegenen Theil darstellen, und somit ist die gesammte Anziehung:

$$\int_0^{2\pi} \frac{H}{\varrho}\frac{d\vartheta}{2\pi} = \frac{H}{2\pi}\int_0^{2\pi}\left(\frac{\cos^2\vartheta}{R} + \frac{\sin^2\vartheta}{R_1}\right) d\vartheta = \frac{H}{2}\left\{\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right\}.$$

Folglich nimmt die Attraction schliesslich den Ausdruck an:

$$K + \frac{H}{2}\left\{\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right\}.$$

Hier ist derjenige Krümmungsradius negativ zu nehmen, der zu einem für den Beobachter nach aussen concaven Durchschnitt der Flüssigkeitsmasse gehört.

Wir wollen zur Berechnung des molecularen Drucks, der durch eine Anzahl einander anziehender Theilchen auf die Oberfläche ausgeübt wird, noch einen zweiten Weg einschlagen.

Dazu bestimmen wir die Anziehung, die Punkt P (Taf. I Fig. 4) durch eine darüber gesetzte Flüssigkeitsmasse erleidet. Die Masse selbst vertheilen wir in parallele Schichten. Ziehen wir aus dem Fusspunkte des von P auf eine dieser Schichten gefällten Lothes eine Linie nach einem Flüssigkeitstheilchen Q in eben dieser Schicht, deren Länge durch u dargestellt werde, so können wir das durch dieses Theilchen eingenommene Raumelement $u\,du\,d\omega\,dx$, wo dx die Dicke der Schicht bedeutet, gleichsetzen. Oder nennen wir ϑ den Winkel, den PQ mit der Senkrechten macht und setzen $PQ = f$, sodass $u = x \operatorname{tg} \vartheta$ und $du = x \,.\, d\vartheta / \cos^2 \vartheta$, so wird das Raumelement:

$$dx \,.\, x \operatorname{tg} \vartheta \, x \frac{d\vartheta}{\cos^2 \vartheta} \, d\omega .$$

Ist die Kräftefunction[1]) wieder $\varphi(f)$, so ist die Anziehung, die auf P in einer auf der betrachteten Schicht senkrechten Richtung von Q ausgeübt wird (die Dichte lassen wir als constant ausser Betracht):

$$d\omega \; dx \,.\, x \operatorname{tg} \vartheta \, x \frac{d\vartheta}{\cos^2 \vartheta} \, \varphi\left(\frac{x}{\cos \vartheta}\right) . \cos \vartheta ,$$

oder:

$$dx \,.\, x^2 \, d \frac{1}{\cos \vartheta} \, \varphi\left(\frac{x}{\cos \vartheta}\right) d\omega .$$

Integriren wir nach ω zwischen $\omega = 0$ bis $\omega = 2\pi$, so finden wir für die Anziehung des durch Q gehenden Ringes:

$$2\pi \, x^2 \, dx \, d \frac{1}{\cos \vartheta} \, \varphi\left(\frac{x}{\cos \vartheta}\right) .$$

Um die Anziehung der ganzen Schicht zu erhalten, müssen wir, x constant lassend, nach ϑ integriren, und zwar zwischen:

---

1) Das Wort Kräftefunction ist hier in einer etwas andern Bedeutung, wie gewöhnlich bei Clausius, gebraucht, wo es mit der Arbeit in engem Zusammenhang steht. Es bezeichnet hier die Art der Wirkung der Kraft.

$\vartheta = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, oder: $\frac{x}{\cos\vartheta} = x$, und: $\frac{x}{\cos\vartheta} = \infty$

$$2\pi x\, dx \int_x^\infty \varphi\left(\frac{x}{\cos\vartheta}\right) d\left(\frac{x}{\cos\vartheta}\right).$$

Führen wir analog wie oben $\int \varphi(x)\, dx = C - \pi(x)$ ein, so wird die Anziehung der ganzen Schicht $2\pi x\, dx\, .\, \pi(x)$.

Für endliche Werthe von x, verschwindet $\pi(x)$.

Um die Anziehung einer Flüssigkeitssäule auf P zu finden, müssen wir:

$$2\pi \int_x^\infty x\, \pi(x)\, dx$$

suchen.

Wir setzen wieder $\int x\, .\, \pi(x)\, dx$ gleich $c_1 - \psi(x)$ und bekommen dann $2\pi\, \psi(x)$, wobei der Function $\psi(x)$ wiederum die Eigenschaft ertheilt wird, für endliche Werthe von x gleich Null zu werden. Es erhellt hieraus die Bedeutung von $\psi(x)$ in einer anderen Weise wie früher. Diese Function stellt nämlich die Kräftefunction dar für Flüssigkeitstheilchen in einem Abstand x über einem durch eine ebene Fläche begrenzten Flüssigkeitscylinder. Da die Theile des Cylinders, die von dem angezogenen Theilchen weiter als der Radius der Wirkungssphäre entfernt sind, keine Wirkung ausüben, erscheint $\psi(x)$ auch als die Kräftefunction für ein Theilchen unter dem Einfluss einer Flüssigkeit, die ein kugelförmiges Segment der Wirkungssphäre von einem Abstand x vom angezogenen Theilchen an ausfüllt.

Machen wir von dieser Bemerkung zur Bestimmung der Anziehung, mit welcher ein unendlich dünnes Flüssigkeitssäulchen nach innen durch eine von einer ebenen Fläche begrenzten Flüssigkeit gezogen wird, Gebrauch.

Wir nehmen einen Theil dieser Säule von der Dicke dx, wobei x den Abstand angibt, in dem dieses Theilchen sich unter der Oberfläche befindet. Um diesen Punkt als Mittelpunkt construiren wir die Wirkungssphäre, und wird, sofern x kleiner als der Radius dieser Kugel ist, die Sphäre zum Theil ausserhalb der Flüssigkeit liegen. Offenbar folgt daraus,

dass die Kraft, womit dieser Theil der Flüssigkeit nach innen gezogen wird, $2\pi\,\psi(x)\,dx$ gleich ist. Für die ganze Säule finden wir dann wie früher:

$$2\pi\int_0^\infty \psi(x)\,dx = K.$$

Auch für jedes Element des Integrals:

$$2\pi\int \frac{x}{b}\,\psi(x)\,dx,$$

das für den Fall einer kugelförmigen Oberfläche dem $2\pi\int\psi(x)\,dx$ zugefügt werden muss, um den molecularen Druck auszudrücken, können wir eine Bedeutung finden.

Beschreiben wir nämlich um P (Taf. I Fig. 5), einem Theilchen der Oberflächenschicht, die Wirkungssphäre, so ist wieder leicht einzusehen, dass P durch eine Kraft gleich der, welche die Flüssigkeit in dem leeren Theil der Wirkungssphäre ausüben würde, nach Innen gezogen wird. Die Kraft des kugelförmigen Segmentes in diesem Falle kennen wir gleich $2\pi\,\psi(a)$, wo a der Abstand des Punktes P von der Tangentialebene ist. Wir werden nun zeigen, dass $2\pi(a/b)\psi(a)$ die Kraft ist, die der übrige Theil des leeren Raumes der Wirkungssphäre ausüben würde, wenn er mit Flüssigkeit gefüllt wäre.

Construiren wir eine Kugelschale zwischen u und $u + du$, so nimmt dieselbe, soweit sie zwischen der Tangentialebene und der Kugeloberfläche der Flüssigkeit bleibt, einen Raum ein gleich $2\pi\,u\,du\,(b - b\cos\varphi)$. Hier ist b der Radius der Kugel und φ der Winkel des Radius durch P mit einer Linie, die man aus dem Mittelpunkt nach dem Punkt zieht, wo die Kugelschale durch die Oberfläche der Flüssigkeit geht. Für $b - b\cos\varphi$ finden wir leicht den Werth $(u^2 - a^2)/2(b-a)$ aus dem Dreieck, welches u, $b - a$ und b zu Seiten hat. Es ist dann:

$$u^2 = b^2 + (b-a)^2 - 2b\,(b-a)\cos\varphi,$$

oder:

$$u^2 - a^2 = (b^2 - a^2) + (b-a)^2 - 2b\,(b-a)\cos\varphi,$$

$$u^2 - a^2 = (b-a)\,\{2b - 2b\cos\varphi\}.$$

Setzen wir nun die Menge potentieller Energie, die eine Flüssigkeit durch die Annäherung von einem unendlichen Ab-

stand bis zum Abstand u verliert, wieder wie oben gleich $\pi(u)$, so ist die Menge für den Theil der Kugelschale zwischen der Oberfläche und der Tangentialfläche:

$$2\pi u\, du \frac{u^2 - a^2}{2(b-a)} \pi(u).$$

Da a im Vergleich mit b sehr klein ist, werden wir den letzten Ausdruck nicht merkbar vergrössern, indem wir ihn zu:

$$2\pi u\, du \frac{u^2 - a^2}{2b} \pi(u)$$

vereinfachen.

Diese Grösse nach a differentirt, stellt mit dem umgekehrten Zeichen die anziehende Kraft, die a von dem genannten Theil der kugelförmigen Schale erfährt, dar. Dieselbe beträgt somit:

$$2\pi u \frac{a}{b} \pi(u)\, du.$$

Um nun die Kraft zu finden, die der gesammte Raum zwischen Tangentialebene und Oberfläche ausübt, ist der letzte Ausdruck nach u zwischen $u = a$ und $u = \infty$ zu integriren, und da $\psi(\infty) = 0$, so erhalten wir:

$$2\pi \frac{a}{b} \psi(a),$$

wenn wir wie oben $\int u\, \pi(u)\, du = c_1 - \psi(u)$ setzen.

Für das unendlich dünne Säulchen, wovon P ein Theil ist, wird dann die Anziehung:

$$2\pi \int_0^\infty \frac{x}{b} \psi(x)\, dx.$$

Die Grösse von K ist für Flüssigkeiten bis jetzt nicht bekannt. Wir werden sie für Wasser weiter unten auf einige Tausend Atmosphären schätzen lernen. Der Werth von H dagegen ist schon zu wiederholten Malen der Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Die Schwierigkeit der Bestimmung von K liegt darin, dass die Gestalt einer Flüssigkeit von dieser Grösse ganz unabhängig ist. Sie bestimmt im Verein mit der Wärmebewegung das Volumen, wie bei einem vollkommenen Gas das Volumen durch den äusseren Druck

und die Wärmebewegung bestimmt wird. Die Form der Flüssigkeit hängt, abgesehen von äusseren Kräften, von H ab, wie aus dem Ausdruck für den molecularen Druck, in dem sie mit $\frac{1}{2}(1/R + 1/R_1)$ multiplicirt vorkommt, erhellt. Diese Grösse trägt auch wohl etwas zu dem Volumen bei; jedoch ist der Einfluss in dieser Hinsicht von wenig Belang, da sie, wie aus dem Vorhergehenden folgt, selbst sehr klein ist. Indem wir die Art, wie ihr Betrag durch experimentelle Untersuchungen auf dem Gebiet der Capillarität bestimmt worden ist, als bekannt voraussetzen, begnügen wir uns, den Werth von H für Wasser anzugeben. Derselbe beträgt pro Quadratmillimeter 16,4 mg und addirt sich zu dem normalen Druck K auf die in der Grenzschicht gelegene Flüssigkeit, gerade wie es ein elastisches Häutchen auf eine von ihr eingeschlossene vollkommen bewegliche Masse von Molecülen thun würde, wenn in derselben eine derartige Spannung vorhanden wäre, dass ein Streifen von der Breite eines Millimeters mit einer Kraft von 8,2 mg gleichsam einzuschrumpfen sich bestrebte.

Für eine kugelförmige Flüssigkeitsmasse wird dies aus Folgendem klar. Denken wir uns einen grössten Kreis als Durchschnitt, und lassen die Kraft, mit der ein Streifen von einem Millimeter Breite in einer auf die Peripherie senkrechten Richtung nach innen drückt, durch α dargestellt sein, so wird also die oberste Hälfte der kugelförmigen Oberfläche durch die andere mit einer Kraft von $2\pi r\alpha$ mg nach unten gezogen.

Sei σ der dadurch auf den Innenraum der Kugel pro Quadratmillimeter ausgeübte Druck, so beträgt der Gesammtdruck für die halbe Kugel in einer auf die Fläche des grössten Kreises senkrechten Richtung $\pi r^2\sigma$ mg.

Infolge dessen ist:

$$2\pi r\alpha = \pi r^2\sigma,$$

oder:
$$\frac{2\alpha}{r} = \sigma = \frac{H}{r}, \quad \text{oder:} \quad H = 2\alpha.$$

Für eine Oberfläche von beliebiger Form würden wir in analoger Weise zu demselben Resultate gelangen.

Man hüte sich jedoch, die Oberflächenschicht in jeder Beziehung mit einer elastischen Haut zu vergleichen. Sie

weicht schon insofern davon ab, als ihre Spannung für dieselbe Flüssigkeit bei unveränderter Temperatur unveränderlich ist, unbeschadet der Vergrösserung oder Verkleinerung der Oberfläche. Bei der Vergrösserung der Oberfläche kommen Molecüle aus dem Innern auf der Oberfläche zum Vorschein; bei der Verkleinerung werden Molecüle von aussen nach innen gebracht. Im Verhältniss zur Schwerkraft ist die Grösse H sehr bedeutend; ein Quadratmillimeter der Oberflächenschicht umfasst doch bei der geringen Dicke derselben so wenig Stoff, dass wir 16,4 mg als sehr gross betrachten müssen. Daher auch bei sehr geringen Flüssigkeitsmassen, z. B. dünnen Flüssigkeitsplatten, die Schwerkraft ausser Acht gelassen werden kann.

Bei sehr grossen Flüssigkeitsmassen dagegen ist die Schwerkraft offenbar gegenüber dem molecularen durch die Grösse H dargestellten Druck sehr gross. So nimmt ein grosser Quecksilbertropfen auf einer Glasplatte nicht die Kugelform an, wie eine Flüssigkeit ohne den Einfluss der Schwerkraft thun müsste.

Wir haben nun noch den Ausdruck:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \Sigma \tfrac{1}{2} (Xx + Yy + Zz)$$

für eine der Schwerkraft unterworfene Flüssigkeitsmasse abzuleiten, und zwar in der Voraussetzung, dass der die Unterlage bildende Körper keinen anderen Einfluss ausübt, als sie zu tragen.

In diesem Falle wirken also auf die Oberfläche der moleculare Druck, und durch die gesammte Masse die Schwerkraft. Nun ist der normale Druck nicht constant, sondern nimmt mit der Tiefe zu. Sind R und R_1 die Hauptkrümmungsradien des höchsten Punktes der Flüssigkeit im Abstand h von der horizontalen Ebene, und beträgt hier der Druck:

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right),$$

so wird in einer Schicht von der Höhe z der Druck sein:

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + D(h - z),$$

wo D die Dichte der Flüssigkeit bedeutet.

Längs des Umkreises dieser Schicht müssen also die Hauptkrümmungsradien ϱ und ϱ_1 der folgenden Bedingung entsprechen:

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_1}\right) = K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + D(h - z).$$

Wir müssen somit für den normalen Druck im Allgemeinen das zweite Glied der letzten Gleichung in Rechnung bringen. Für die Schwerkraft haben die Ausdrücke, die hierdurch unter das Σ geliefert werden, falls wir mit S einen Durchschnitt in der Höhe z bezeichnen, die Form:

$$Dz\,S\,dz.$$

Wir können somit für die betrachtete Masse setzen:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m\, V^2 = \tfrac{1}{2}\int r \cos(N, r)\, dO \left\{ K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + D(h - z)\right\}$$
$$+ \tfrac{1}{2} D \int z\, S\, dz.$$

Nach der früher gegebenen Methode hat die Bestimmung von:

$$\int r \cos(N, r)\, dO \left\{ K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)\right\},$$

wegen der Constanz von K, H, R und R_1 keine Schwierigkeit. Wir finden dafür:

$$3\left\{ K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)\right\} v,$$

wo v das Volumen ist.

Auch der Werth von:

$$\int z\, S\, dz$$

ist leicht zu bestimmen. Ist z_1 die Ordinate des Schwerpunktes, so ergibt sich dafür $z_1 v$.

Es handelt sich nun noch um:

$$\int r \cos(N, r)\, dO\, (h - z).$$

Wir nehmen wieder einen Satz von Green zu Hülfe. Seien L und G Functionen der Coordinaten der Punkte eines abgeschlossenen Raumes, so ist:

$$\int G \frac{dL}{dn} dO = \int G\, \Delta^2 L\, dk + \int \frac{dG}{dg} \cdot \frac{dL}{dl} \cos\delta \,.\, dk,$$

G und L sind Functionen von $x\,y\,z$, und ist im ersten Glied über die gesammte Oberfläche eines bestimmten Raumes, und im zweiten Glied über alle Punkte eben desselben Raumes zu integriren.

$dL\,/\,dn$ ist der Differentialquotient von L nach der Normalen auf die Oberfläche des abgeschlossenen Raumes, und dL/dl und dG/dg sind die Differentialquotienten der Functionen G und L nach der Richtung der Normalen auf die Ebenen $L = C$ und $G = C'$; während δ den Winkel zwischen den letztgenannten Normalen bedeutet. Früher sahen wir, dass $r\cos(N, r)$ gleich $\frac{1}{2}d(r^2)\,/\,dn$ war; somit können wir das betrachtete Integral schreiben:

$$\tfrac{1}{2}\int\frac{d(r^2)}{dn}(h-z)\,dO.$$

Um nun den betreffenden Satz auf unser Integral anwenden zu können, setzen wir $(h-z)$ für G und r^2 für L, und da:

$$\Delta^2 r^2 = 6, \qquad \frac{dG}{dg} = -1, \qquad \frac{dL}{dl} = 2r \text{ und } \cos\delta = \frac{z}{r},$$

so wird:

$$\tfrac{1}{2}\int\frac{d(r^2)}{dn}(h-z)\,dO = \tfrac{1}{2}\int 6\,(h-z)\,dk - \tfrac{1}{2}\int 2z\,dk.$$

Mit Substitution dieser Werthe erhalten wir für $\Sigma\frac{1}{2}m\,V^2$:

$$\tfrac{3}{2}v\left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R_1}\right)\right\} + \tfrac{3}{2}D\int(h-z)\,dk,$$

und ist z_1 wieder die Ordinate des Schwerpunktes:

$$\Sigma\tfrac{1}{2}m\,V^2 = \tfrac{3}{2}v\left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R_1}\right) + D\,(h-z_1)\right\}.$$

Sind ϱ und ϱ_1 die Hauptkrümmungsradien im Umkreis der durch den Schwerpunkt gehenden Schicht, so wird:

$$(\alpha) \qquad \Sigma\tfrac{1}{2}m\,V^2 = \tfrac{3}{2}v\left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\varrho}+\frac{1}{\varrho_1}\right)\right\}.$$

Hieraus sehen wir, dass der Einfluss der Schwerkraft ganz von derselben Ordnung ist, wie der der molecularen Constante H und umgekehrt.

Wir fanden bei der Ableitung der Formel von Clausius, dass allgemein

$$\Sigma\tfrac{1}{2}m\,V_x^{\,2} = -\tfrac{1}{2}\Sigma\,Xx \text{ ist.}$$

Man könnte nun meinen, da die Schwerkraft nur in verticaler Richtung wirkt, V_z^2 sei grösser als V_x^2 und V_y^2. Bei einem festen Körper ist dies wol auch bestimmt der Fall. Jedoch bei einer Flüssigkeit ist durch die Annahme, dass ein Druck, den irgend ein Theilchen erleidet, mit gleicher Stärke nach allen Richtungen fortgepflanzt wird, schon die Gleichheit von V_z^2 mit V_x^2 ausgesprochen.

Um einem noch möglichen Zweifel zu begegnen, wollen wir den Werth von $\frac{1}{2}\Sigma m V_z^2$ berechnen. Umgekehrt kann man das Folgende auch als eine einfache und mehr ins Auge fallende Ableitungsart von Formel (α) betrachten. Gerade wie oben, theilen wir die auf die Flüssigkeit wirkenden Kräfte in solche, die auf die Oberfläche und solche, die durch die ganze Masse wirken; aber für die längs der Oberfläche dürfen wir nur die verticale Componente in Anrechnung bringen. Somit haben wir für ein Element der Oberfläche eine Kraft gleich:

$$dO\left\{K+\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R_1}\right)+D(h-z)\right\}\cos(z,N)$$

und hieraus:

$$\Sigma\tfrac{1}{2}m V_z^2=\tfrac{1}{2}\int z\,dO\cos(z,N)\left\{K+\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R_1}\right)+D(h-z)\right\}$$
$$+\tfrac{1}{2}D\int z\,S dz.$$

Da nun $dO\cos(N,z)$ die Projection von dO auf die Horizontalebene vorstellt, so können wir, indem wir diese Projection dU nennen, den Werth des zweiten Gliedes der letzten Gleichung aus einem Ausdruck für $\int z\,dU$ und $\int z^2\,dU$ bekommen, wobei wir diejenigen Projectionen, die zur unteren Fläche des Körpers gehören, als negativ betrachten. Jedes Element von $\int z\,dU$ stellt einen elementaren Cylinder dar; mithin ist der Werth dieses Integrals gleich dem Volumen der Flüssigkeit. Ein Element von $\int z^2 dU$ wollen wir durch $z^2\Delta U$ wiedergeben. Sei die oberste Ordinale des Oberflächenelements, dessen Projection ΔU ist, z_2, und die unterste z_3, so kann man $\int z^2 dU$ als die Grenze betrachten, die sich $\Sigma(z_2^2-z_3^2)\Delta U$ nähert. Diese ist gleich:

$$2\Sigma(z_2-z_3)\Delta U\frac{z_2+z_3}{2}.$$

Hier stellt $(z_2 - z_3)\,\Delta U$ unter dem Σ einen elementaren Cylinder vor, in dem wir den Körper vertheilt denken können, und $(z_2 + z_3)/2$ den Abstand des Schwerpunktes dieses Cylinders über der Horizontalebene. Infolge dessen ist:

$$\int z^2 d\,U = 2vz_1.$$

Durch Substitution der gefundenen Werthe finden wir für $\frac{1}{2}\Sigma m\,V^2$:

$$\tfrac{1}{2}v\left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_1}\right)\right\}.$$

Somit:

$$\Sigma m\,V_z^2 = \tfrac{1}{3}\Sigma m\,V^2.$$

Dieses Resultat zeigt, wie leicht einzusehen, dass bei Flüssigkeiten, gerade wie bei Gasen, keine Richtung für die Bewegung der Molecüle den Vorzug hat, auch selbst dann nicht, wenn Kräfte in einer bestimmten Richtung wirken.

Viertes Kapitel.

Ueber die potentielle Energie einer Flüssigkeit.

Solange zwischen zwei einander anziehenden Theilchen noch irgend ein Abstand besteht, ist auch noch potentielle Energie vorhanden. Wir können die Menge derselben dadurch am besten ausdrücken, dass wir von der Menge bei einem bestimmten Abstand diejenige abziehen, welche mit der zur Zurückführung des angezogenen Punktes von dem kleineren Abstand auf den ersteren erforderlichen äquivalent ist. Steht ein anderes Hinderniss der weiteren Annäherung im Wege, so muss doch die Menge der potentiellen Energie als vorhanden betrachtet werden, ebenso wie ein auf ein höheres Niveau, etwa eine horizontale Ebene ohne Reibung, gesetztes Gewicht dieselbe potentielle Energie besitzt, als wenn es sich frei im Raum befände. Dasselbe gilt, falls das Hinderniss in einer unaufhörlichen Bewegung elastischer Körper, wie bei einem auf einem Kolben über einer abgeschlossenen Gasmasse aufgestellten Gewicht, besteht. Somit sind auch derartige Gewichte, sowohl wenn sie auf einer Fläche ruhen, als wenn sie

durch sich bewegende Körper aufgehalten werden, im Gleichgewicht. Man kann also nicht von einem im Gleichgewicht befindlichen Theilchen sagen, es habe keine potentielle Energie, eben weil es im Gleichgewicht ist. Ein Massenpunkt in einer homogenen kugelförmigen Schale ist im Gleichgewicht, wenn die Kraft umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung wirkt; auf das Theilchen wirkt keine Kraft und doch hat dieselbe in Bezug auf die Theilchen der Schale potentielle Energie. Gerade so ist ein electrisches Theilchen innerhalb eines Leiters im Gleichgewicht, aber doch haben die Punkte innerhalb des Leiters potentielle Energie. In den beiden letztgenannten Fällen ist das Potential nicht Null, sondern constant, und es wirkt keine Kraft auf das Theilchen, nicht aus Mangel an potentieller Energie, sondern weil die Grösse derselben für alle möglichen Punkte dieselbe bleibt. Dasselbe ist der Fall mit einem Molecül innerhalb einer Flüssigkeit. Auch hier ist die Kraft gleich Null, da die Menge potentieller Energie bei der Verschiebung der Theilchen, wenn sie nur innerhalb der Oberfläche bleiben, constant ist. Auch hier haben wir sich anziehende Theilchen, zwischen denen noch gewisse Abstände bestehen. Die Wärmebewegung hindert wohl die weitere Annäherung, ist aber bei der potentiellen Energie ausser Rechnung zu lassen. Nur wenn eine abstossende Kraft die Annäherung nicht gestattete, dann würde die Menge nicht allein aus der Kenntniss des Abstandes und der anziehenden Kraft berechnet werden können und selbst für den Fall, dass die Kräftefunction für die abstossende und für die anziehende Kraft dieselbe wäre, würde keine potentielle Energie vorhanden sein.

Sollen wir für eine Anzahl sich anziehender Theilchen die Menge der potentiellen Energie angeben, dann muss dieselbe für jedes besonders bekannt sein; die Summe davon giebt offenbar das Doppelte der gesuchten Grösse an. So hat man z. B. bei der Berechnung der potentiellen Energie für das Theilchen a auch das Theilchen b herangezogen. Und umgekehrt hat man für b auch a in Rechnung gebracht, und somit den nur einmal zu rechnenden Betrag doppelt gezählt. Mit anderen Worten, wir suchen die Hälfte von dem zu bekommen,

was man in der Electricitätslehre das Potential einer Masse auf sich selber nennt, analytisch dargestellt durch:

$$\tfrac{1}{2}\int \varrho\, dk\, V,$$

wobei V der Werth des Potentials auf die Masseneinheit im Raumelement dk und ϱ die Dichte ist.

Stellen wir nun zuerst den Werth des Potentials für ein Theilchen innerhalb der Flüssigkeit fest. Offenbar ist er für alle Theilchen gleich gross. Für jedes dieser Theilchen haben allein diejenigen potentielle Energie verloren, die in der Wirkungssphäre liegen; die anderen kann man für den Punkt als noch in unendlicher Entfernung liegend betrachten. Halbiren wir nun die Wirkungssphäre, dann haben wir nur den Verlust an potentieller Energie zu suchen, der durch die Annäherung von unendlicher Entfernung bis in die Lage, die er nun in Bezug auf die halbe Sphäre einnimmt, verursacht ist. Dies ist nach früherem leicht. Wir wissen, dass die auf die Masseneinheit ausgeübte Kraft, wenn dieselbe auf den Abstand x von der Ebene der halben Sphäre entfernt ist, gleich ist $2\pi D\psi(x)$, wo D die Dichte in der Attractionssphäre bedeutet.

Die Menge der durch das Durchlaufen des unendlich kleinen Abstandes dx verloren gegangenen potentiellen Energie ist somit $2\pi D\psi(x)dx$, also insgesammt:

$$\int_0^\infty 2\pi D\psi(x)\,dx = \frac{K}{D}.$$

Für die ganze Wirkungssphäre wird dies $2K/D$. Könnten wir nun alle Theilchen uns von allen Seiten genugsam durch Flüssigkeit umgeben denken, so hätte $\frac{1}{2}\int \varrho\, dk\, V$ den Werth vK, wo v das Volumen darstellt. So würden sich auch die Theilchen der Grenzschicht verhalten, wenn wir noch eine Schicht von der Dicke der Wirkungssphäre daranlegten. Durch das Fehlen dieser Schicht haben sie weniger potentielle Energie verloren und zwar soviel weniger, als die Arbeit, die zur Entfernung der Schicht nöthig ist, beträgt. Um dieselbe zu bestimmen, suchen wir diejenige Arbeit, welche ein unendlich dünnes Säulchen aus der Anziehung der Flüssigkeit herausbringt. Denken wir uns der Einfachheit halber die Flüssig-

keitsfläche eben, da dies doch nur eine Differenz höherer Ordnung liefern kann. Ein Element dieses Säulchens, dessen Höhe dx ist, liegt im Abstand x von der Oberfläche.

Die Kraft, die von diesem Theilchen aus auf die Masse wirkt, ist $2\pi D^2 \psi(x)\, dx$. Um es eine Strecke dx wegzuziehen, ist eine Arbeit von $2\pi D^2 \psi(x)\, dx . dx$ erforderlich.

Während der Verschiebung des Säulchens mögen andere tiefer gelegene Theilchen die Stelle der betrachteten einnehmen, und so soll für denselben Werth von x die obengenannte Arbeit mehrere Mal verrichtet werden, und zwar so oft, als dx in x enthalten ist. Mit anderen Worten, um das Säulchen ein Wegelement durchlaufen zu lassen, ist eine Arbeit nöthig gleich $2\pi D . x . \psi(x)\, dx$ und um alle Elemente zu durchlaufen:

$$2\pi D^2 \int_0^\infty x \psi(x)\, dx = H.$$

Dies giebt für die Gesammtoberfläche eine Arbeit $= HO$.

Die verloren gegangene potentielle Energie ist somit:

$$\{v K - \tfrac{1}{2} H O\}.$$

Nehmen wir die Menge, die die Masse haben würde, falls alle Theilchen noch ausserhalb der gegenwärtigen Anziehung stehen, gleich vC an, so ist die vorhandene potentielle Energie:

$$(\beta) \qquad A = \{v(C - K) + \tfrac{1}{2} H O\}.$$

Gleichung (β) ist reich an wichtigen Folgerungen, wovon wir einige kurz behandeln wollen. Offenbar strebt die Menge der potentiellen Energie nach einem Minimum. Da nun v durch die Wärmebewegung bestimmt, also bei gegebener Temperatur eine gegebene Grösse ist, so muss demnach die Oberfläche ein Minimum sein. Somit eine Kugel, im Fall nur moleculare Kräfte wirksam sind.

Um bei gegebenem Volumen die Oberfläche zu vergrössern, ist eine Arbeitsmenge:

$$\Delta A = \tfrac{1}{2} H \Delta O$$

nöthig. Dies führt wieder zu einer anderen Bedeutung von $\frac{1}{2} H$, nämlich als der zur Vergrösserung der Oberfläche um 1 qmm nöthigen Arbeit in Millimeter-Milligramm. An der geringen Grösse sehen wir, wie wenig Arbeit nöthig ist, um eine Flüssig-

keit eine andere Form annehmen zu lassen. Das Resultat, dass $H/2$ die genannte Arbeit darstellt, stimmt ganz mit unserer früheren Ansicht von $H/2$ überein, wo wir es für Wasser eine Spannung von 8,2 mg in einem Streifen von 1 mm Breite bedeuten liessen. Wir sehen so, dass die Anschauung, eine Flüssigkeit in eine Haut von unveränderlicher Spannung eingehüllt zu denken, wenigstens bei unverändertem Volumen stets Resultate liefert, die sich bestätigt finden.

Wie klein auch die Spannung $H/2$ sein mag, so ist sie doch die Ursache einer ganzen Reihe von Erscheinungen auf dem Gebiete der Capillarität, nicht allein der Erhebung oder Senkung von Flüssigkeiten in engen Röhren oder zwischen genäherten Platten, sondern auch der Form von liegenden oder hängenden Tropfen, Gasblasen in Flüssigkeiten etc., kurz von Allem, was sich auf die äussere Gestalt einer Flüssigkeit bezieht. Es kann unsere Aufgabe nicht sein, hier auf die wichtigen Untersuchungen, vor allem die von Plateau, Quincke, van der Mensbrugghe, Lüdtge u. a. näher einzugehen. Wir erinnern nur an die neuerdings durch Bosscha angestellten überraschenden Versuche, die das Vorhandensein dieser Spannung auch in Fällen darthun, wo man es früher nicht vermuthete. Später werden wir sehen, dass sie nicht nur bei Flüssigkeiten besteht, sondern auch bei allen sogenannten Gasen. Was wir bei Dämpfen den molecularen Druck genannt haben, der sich zum äusseren addirt, ist:

$$2\pi \int_0^\infty \psi(x)\, dx.$$

Hat dieses Integral einen endlichen Werth, so muss dies auch der Fall sein mit:

$$2\pi \int^\infty x\, \psi(x)\, dx.$$

Wir können wohl erwarten, dass derselbe bei allen Körpern, bei denen der Abstand der Molecüle so gross wie bei den Dämpfen ist, sehr klein ist; doch steht dem gegenüber, dass der Körper, auf den sich ihre Wirkung merkbar machen soll, wegen der bedeutenden Beweglichkeit der Theilchen sehr leicht ihrem Einflusse Folge leisten kann. Die Beobachtung dieser

Erscheinung wird durch die Diffusion erschwert. Aus den Versuchen von Bosscha erhellt, dass bei Tabaksrauch und wahrscheinlich auch bei nebelförmigem Wasserdampf die Spannung gross genug ist, um capillare Erscheinungen zu Tage zu bringen.[1]) Allerdings sind dies keine Vorbilder für eigentliche Dämpfe; aber doch muss man diese Versuche als eine wichtige Stütze der hier entwickelten Theorie, dass Flüssigkeiten und Dämpfe keine qualitativ verschiedenen Aggregatzustände sind, betrachten.

Fünftes Kapitel.

Einfluss der Zusammensetzung der Molecüle.

Bis jetzt betrachteten wir die Molecüle stets als Massenpunkte und führten damit eine Vereinfachung ein, die mit den Erscheinungen in Wirklichkeit in Widerspruch steht. Wir müssen nunmehr nach zwei Richtungen hin eine Correction anzubringen suchen. Zuerst ist das Molecül wieder als ein Aggregat zu betrachten, das aus Atomen, eben so wie die Materie aus Molecülen, aufgebaut wird. Höchstwahrscheinlich wird das Molecül, wenn wir in dieser Beziehung eine Betrachtung anstellen wollen, im festen Zustande verglichen werden müssen. Nach den neueren Ansichten in der Chemie ist die Stelle, die ein Atom im Molecül einnimmt, von hinreichendem Einfluss, um verschiedene isomere Gruppirungen zu veranlassen, und wird dieselbe somit eine bestimmte sein müssen. Als Folge dieser Zusammensetzung des Molecüls treten innere Kräfte auf, die wir bis jetzt, da wir nur Massenpunkte betrachteten, vernachlässigt haben. Ferner wird ein Molecül selbst in der einfachsten Form, also nur aus einem Atom bestehend, eine gewisse Ausdehnung haben; somit kann man die verschiedenen

1) Zu den durch Bosscha auf diesem Gebiete bekannt gewordenen Erscheinungen kann ich die folgende Bemerkung fügen. In angefeuchteten Capillarröhren bekommen Nebel gerade wie Quecksilber eine Meniscus und werden niedergedrückt.

Besonders deutlich ist die Erscheinung, wenn einer der Arme einer U-Röhre trocken, der andere angefeuchtet ist.

Kräfte, die durch die anderen Molecüle darauf ausgeübt werden, nicht in einem Punkte angreifen lassen. Es müssen darum auch die bis jetzt gefundenen einfachen Formeln einigen Correctionen unterworfen werden.

Zu dem Ende leiten wir die Formel von Clausius für Körper ab, deren Molecüle wieder aus Atomen zusammengesetzt sind. Indessen werden wir bei der Berechnung der zwischen den Molecülen wirkenden Kräfte noch die Annahme beibehalten, dass für Theilchen innerhalb der Masse die Kräfte in demselben Punkte angreifen, wie wir es auch bisher thaten und lassen wir somit den Einfluss der Ausdehnung vorläufig noch unberücksichtigt.

Nennen wir die Coordinaten der Schwerpunkte eines Molecüls in einem bestimmten Moment a, b, c und die Coordinaten eines jeden seiner Punkte:

$$a + x_1;\ b + y_1;\ c + z_1;$$

so werden wir in der Gleichung:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{1}{4} \frac{d^2 \Sigma m r^2}{dt^2} - \tfrac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz),$$

den Werth von mr^2 für jedes Molecül darstellen können durch:

$$\Sigma \mu (a + x_1)^2 + \Sigma \mu (b + y_1)^2 + \Sigma \mu (c + z_1)^2,$$

wo μ die Masse der Atome bezeichnet.

Da aber nach der Definition des Schwerpunktes:

$$\Sigma \mu x_1 = 0;\ \Sigma \mu y_1 = 0;\ \Sigma \mu z_1 = 0,$$

so wird für jedes Molecül, wenn wir:

$$mr^2 = \Sigma \mu (a^2 + b^2 + c^2) + \Sigma \mu (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2),$$

oder

$$a^2 + b^2 + c^2 = \varrho^2 \text{ und } x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 = r_1^2,$$

setzen:

$$mr^2 = m\varrho^2 + \Sigma \mu r_1^2,$$

wo also r_1 den Abstand der Massen μ vom Schwerpunkt bedeutet.

Der Ausdruck:

$$\frac{d^2 \Sigma m r^2}{dt^2},$$

wird somit:

$$\frac{d^2 \Sigma m \varrho^2}{dt^2} + \frac{d^2 \Sigma \Sigma \mu r_1^2}{dt^2}.$$

$\Sigma m\varrho^2$ ist jetzt das, was wir früher, wo wir die Molecüle als materielle Punkte betrachteten, durch Σmr^2 wiedergaben und kann für die Mittelwerthe von V, X, Y, Z als von der Zeit unabhängig gedacht werden. Aber auch das zweite Glied $\Sigma\Sigma\mu r_1^2$ kann im Falle wir die Temperatur des Gases als unveränderlich und somit den Abstand der Atome vom Schwerpunkt wenigstens im Mittel als constant annehmen, weggelassen werden; auch können wir den Molecülen, selbst wenn wir sie als fortmährend veränderlich denken, doch nicht eine in demselben Sinne weitergehende Veränderlichkeit zuerkennen. Nach einer kurzen Zeit werden wir sie uns wieder in den vorigen Zustand zurückgekehrt denken müssen. Dann ist also auch hier:

$$\Sigma\tfrac{1}{2}m V^2 = -\tfrac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz).$$

Innere Kräfte sind nun allein solche, die zur Erhaltung des Molecüls wirksam sind. Sei die zwischen zwei Punkten des Molecüls wirkende Kraft f[1], der Abstand dieser Punkte ϱ_1; der äussere Druck N, der moleculare N_1, das Volumen v, dann nimmt die Gleichung wieder die Form an:

$$\Sigma\tfrac{1}{2}m\varrho^2 = \tfrac{1}{2}\Sigma\Sigma f'\varrho_1 + \tfrac{3}{2}(N + N_1)v.$$

Lassen wir auf der zweiten Seite das Glied $\frac{1}{2}\Sigma\Sigma f'\varrho_1$ weg, und vernachlässigen wir somit die Kräfte, die das Molecül zusammenhalten, so wird die Menge lebendiger Kraft zu klein gefunden werden. Lassen wir dann auch noch N_1 fort, so kommen wir wieder zu unserer früheren Formel zurück:

$$\Sigma\tfrac{1}{2}m V_1^2 = \tfrac{3}{2}Nv.$$

Wir können nun auch leicht uns über die durch die letzte Formel gegebene Geschwindigkeit klar werden. Die inneren Kräfte für jeden Atomcomplex haben wir weggelassen, ohne jedoch dadurch an der Bewegung des Schwerpunktes irgend eine Veränderung vorzunehmen. V_1 ist somit der Mittelwerth für die Geschwindigkeit des Schwerpunktes der Molecüle oder, wie Clausius sagt, die Geschwindigkeit der progressiven Bewegung.

Zur Berechnung dieser Geschwindigkeit schreiben wir die letzte Formel in einer schon früher gegebenen Form:

$$V_1^2 = 3N\frac{g}{d_0}(1 + \alpha t).$$

Für atmosphärische Luft, wo $N = 10334$ Kilogramm, ist $d_0 = 1{,}293$. Hieraus finden wir für ein Gas von der Dichte δ:

$$V_1^2 = \frac{3 \times 10334 \times 9{,}812}{1{,}293} \times \frac{1 + \alpha t}{\delta}.$$

oder:

$$V_1 = 485 \sqrt{\frac{1 + \alpha t}{\delta}} \text{ Meter.}$$

Würde durch die Erwärmung eines Gases nur die Geschwindigkeit der progressiven Bewegung erhöht, so würde man die specifische Wärme aus folgender Gleichung berechnen können:

$$d(\tfrac{1}{2} m V_1^2) = \tfrac{3}{2} d(Nv) = A c_0 dt,$$

wo A das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit bedeutet.

Da Nv der absoluten Temperatur proportional ist, so ist $d(Nv) = R dt$. Hier ist $R = 1:273$ des Productes, das man erhält, wenn man N in Kilogramm pro Quadratmeter multiplicirt mit v in Cubikmetern (v das Volumen der Gewichtseinheit). Für Luft ist R gleich 29,272.

Somit ist:

$$c_0 = \tfrac{3}{2} \frac{29{,}272}{424} = 0{,}1035 \text{ Cal.}$$

Für andere Gase wird:

$$c_0 = 0{,}1035 : \delta,$$

oder da $1/\delta = v d_0$, d_0 die Dichte der Luft und v das Volumen von 1 Kilogramm des Gases darstellt, so ist:

$$c_0 = 0{,}1035\, v . d_0,$$

oder:

$$c_0 : v = 0{,}1035\, d_0.$$

Diese Gleichung zeigt, dass die specifische Wärme, die zur Vergrösserung der Geschwindigkeit der progressiven Bewegung dient, für die Volumeneinheit constant ist.

Dass jedoch der Werth 0,1035 cal. zu klein ist, im Falle wir damit die gesammte specifische Wärme der Luft darstellen wollen, erhellt aus zwei experimentellen Daten, nämlich der specifischen Wärme bei constantem Druck und dem Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volumen. Die erstere fand Regnault gleich 0,2375,

und das letztere wird unter anderem aus der Schallgeschwindigkeit zu 0,1685 berechnet.

Freilich wurde der Werth 0,1035 auch nur dann erhalten, wenn man $\Sigma\Sigma\frac{1}{2}f'\varrho_1$ gleich Null setzte. Da f' die von den in dem Molecül vorhandenen Atomen auf einander ausgeübte Kraft bedeutet, die in keinem Fall gleich Null sein kann, so konnten wir schon eine Verschiedenheit des berechneten Werthes und des durch den Versuch gelieferten voraussehen. Ueber die Erklärung für die Ursache dieser gefundenen Differenz ist man noch nicht vollkommen einig. Zwei Vorstellungen finden sich mehr oder weniger vollkommen entwickelt.

So sagt Clausius: „Man muss zu dem Schluss gelangen, dass ausser der progressiven Bewegung des Gesammtmolecüls noch andere Bewegungen der Bestandtheile der Molecüle statt haben, deren lebendige Kraft ebenso einen Theil der Wärme ausmacht.“ Während Clausius den Unterschied der vergrösserten Atombewegung zuschreibt, suchen ihn andere in einer rotirenden Bewegung, die sich der progressiven Bewegung des Molecüls zugesellt. In der That wird ein normaler Stoss gegen einen nicht kugelförmigen Körper nur ausnahmsweise eine nicht drehende Bewegung hervorbringen. Letztere Annahme ist von Maxwell der Berechnung unterworfen worden. Er untersucht, wie bei festen elastischen Körpern von willkürlicher Form, die sich in einem gegebenen Raume fortbewegen und unaufhörlich gegen einander anprallen können, die lebendige Kraft sich in die drehende und progressive Bewegung vertheilt und kommt zu dem Schluss, dass die beiden Mengen der lebendigen Kraft einander gleich sein müssen. Da diese Gleichheit jedoch bei keinem Gas stattfindet, so folgert er weiter, dass man die Molecüle nicht als unbiegsame, vollkommen elastische, nicht kugelförmige Körper betrachten kann. Es wird sich wohl auch Niemand wenigstens für aus mehreren Atomen bestehende Molecüle zu dieser Ansicht bekennen. Sowie ein Molecül aus mehreren Atomen zusammengesetzt ist, können wir es nicht mehr als starr ansehen. Können wir ihm auch Elasticität zuerkennen? Wenn wir unter Elasticität wie gewöhnlich bei einem Elfenbeinball die Eigenschaft verstehen, dass nach jedem Stoss die Menge der kinetischen Energie dieselbe ist wie vor-

her, somit kein Theil derselben zur Erhöhung der molecularen Bewegung gedient hat, so ist von vorn herein nicht zweifellos, ob wir ein aus Atomen bestehendes Molecül als vollkommen elastisch betrachten können. Es ist doch sehr wohl möglich, dass ein Theil der lebendigen Kraft der Bewegung des Molecüls sich in lebendige Kraft der inneren Bewegung umwandelt. Temperaturerhöhung, die zunächst Vergrösserung der progressiven Bewegung sein wird, hat dann auch Vergrösserung der inneren Bewegung der Molecüle im Gefolge. Somit werden wir nur bei constanter Temperatur diese Art von Elasticität anzunehmen geneigt sein.

Nennen wir wieder V_1 die Geschwindigkeit der progressiven Bewegung, so ist nach einer oben gefundenen Formel:

(1) $$d(\tfrac{1}{2}m V_1^2) = \tfrac{3}{2}d(Nv) = \tfrac{3}{2}Rdt = Ac_0 dt.$$

Stellt jedoch V die Geschwindigkeit der gesammten lebendigen Kraft dar, so haben wir:

(2) $$d\tfrac{1}{2}(m V^2) = d\Sigma\tfrac{1}{2}f'\varrho_1 + Ac_0 dt = Ac_1 dt,$$

wo c_1 die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet. Ferner ist, wenn c gleich der specifischen Wärme bei constantem Druck ist:

(3) $$d(\tfrac{1}{2}m V^2) + Ndv = Acdt.$$

Ausserdem ist nach $Nv = RT$, bei constantem Druck $Ndv = Rdt$ oder $Ndv = \tfrac{2}{3}Ac_0 dt$.

Setzen wir diesen Werth für Ndv und den aus (2) gefundenen für $d(\tfrac{1}{2}m V^2)$ in (3), so gelangen wir zu der von Clausius gegebenen Relation:

$$Ac_1 dt + \tfrac{2}{3}Ac_0 dt = Acdt,$$

oder:

$$c_0 = {}^3/_2(c - c_1),$$

oder:

$$\frac{d(\tfrac{1}{2}m V_1^2)}{d(\tfrac{1}{2}m V^2)} = \tfrac{2}{3}\left(\frac{c}{c_1} - 1\right).$$

Für Gase, die aus zweiatomigen Molecülen bestehen, ist $c : c_1$ gleich 1,421, oder das gesuchte Verhältniss = 0,6315.

Indessen giebt diese Berechnung nur den Werth des Verhältnisses, ohne die Ursache des Phänomens zu erklären. Wohl zeigt Formel (2) darauf hin, dass wir den Unterschied von c_0

und c_1 einer Zustandsänderung der Molecüle zuschreiben müssen. Die Bedeutung von $d\frac{1}{2}\Sigma\Sigma f'\varrho_1$ kann dann auch nicht anders aufgefasst werden, als dass die einander anziehenden Atome bei höheren Wärmegraden ihren Abstand verändern.

Setzen wir $V^2 - V_1^2 = V_0^2$, so erhellt aus dem Vorhergehenden:

$$\Sigma\tfrac{1}{2}m V_0^2 = \Sigma\Sigma f'\varrho_1.$$

Berücksichtigen wir hierbei, dass wir zu dieser Beziehung gelangt sind, indem wir $d^2(\Sigma\Sigma\mu r_1^2)/dt^2$ gleich Null setzten, dann dürfen wir augenscheinlich nicht für jedes Molecül in jedem gegebenen Moment $\frac{1}{2}m V_0^2 = \frac{1}{2}\Sigma f'\varrho_1$ setzen. Wir würden damit stillschweigend die Unveränderlichkeit des Molecüls annehmen.

Setzen wir $\frac{1}{2}m V_0^2 = \frac{1}{2}\Sigma f'\varrho_1$, so wäre die Kräftefunction für die auf einander wirkenden Atome gegeben. Für ein zweiatomiges Molecül könnte man dann leicht die Bahn für jedes Atom um den gemeinschaftlichen Schwerpunkt finden.

In diesem Fall ist $m = 2\mu$, wenn μ die Masse eines Atoms, und $\varrho_1 = 2r_1$, wenn r_1 den Abstand jedes Atoms vom Schwerpunkt bedeutet.

Dann kann man diese Gleichung auch schreiben:

$$\mu(V^2/r) = f,$$

wenn hier unter f die Grösse der centralen Kraft verstanden wird, die auf jedes Atom der Punkt, um den es sich bewegt, ausübt. Zur Bestimmung der Bahn haben wir nur das bekannte Problem der centralen Bewegung zu behandeln. Als erste Beziehung lehrt die Integration, dass das Product von r und dr/dt constant sein muss. Dann ist die Bahn eine logarithmische Spirale, und die Grösse der Kraft ist der dritten Potenz des Abstandes vom Mittelpunkt umgekehrt proportional. Das Resultat würde also ganz unserer ersten Voraussetzung widersprechen, nach welcher $d^2(m r^2)/dt^2 = 0$ sein sollte. Allein der Fall einer kreisförmigen Bewegung der Atome um den Schwerpunkt, den wir als einen besonderen Fall der eben erwähnten Bewegung betrachten können, indem nämlich das Product $r(dr/dt)$ gleich Null ist, wird mit $d^2(m r^2)/dt^2 = 0$ übereinstimmen.

Mit Berücksichtigung des Gliedes $d^2(m r^2) / dt^2$ erhalten wir:

$$\mu V^2 = \tfrac{1}{2}\mu \frac{d^2(r^2)}{dt^2} + fr,$$

oder nach Ableitung eines bekannten Ausdrucks für eine centrale Kraft:

$$\frac{f}{\mu} = r\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 - \frac{d^2r}{dt^2}.$$

Mit anderen Worten, diese Gleichung zeigt nur, dass jedes Atom um den Schwerpunkt eine Bahn beschreibt, lässt uns aber wegen der Unkenntniss der Kräftefunction über die Form dieser Bahn ganz im Unklaren. Dass diese Bahn nicht eine gradlinige nach dem Mittelpunkt hin- und herschwingende ist, sondern eine krummlinige, ist wohl das wahrscheinlichste. Aber wir sehen so, dass die zwei, scheinbar ganz verschiedenen Vorstellungen, die man sich zur Erklärung des fehlenden Theils in der lebendigen Kraft der Wärmebewegung bilden kann, eigentlich zusammenfallen. Man kann mit Clausius von Bewegung der Bestandtheile sprechen, ebenso wie von rotirender Bewegung.

Wir haben es dann wohl nicht, wie dies Maxwell annimmt, mit einem einzigen Körperchen zu thun, das um eine Axe sich dreht, und dessen Trägheitsmoment für drei Hauptaxen in Rechnung gebracht werden muss. Als erste Hypothese können wir die Atome als Massenpunkte betrachten, und als Trägheitsmoment nehmen wir das Product aus Masse in das Quadrat des Abstandes vom Schwerpunkt.

Sechstes Kapitel.

Einfluss der Ausdehnung des Moleculs.

Wir sind nunmehr zu dem Schluss gekommen, dass, wenn wir unter $\Sigma\frac{1}{2} m V^2$ die Summe der lebendigen Kraft der progressiven Bewegung verstehen, die Gleichung:

$$\Sigma\tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2}(N + N_1)v$$

aufrecht erhalten werden kann. Weiter unten werden wir durch Anwendung auf Kohlensäure und andere Gase sehen, dass selbst für diese im sogenannten flüssigen Zustand die

Gleichung richtig bleibt, sobald wir noch eine Correction wegen der Ausdehnung der Molecüle hinzufügen. Auf der ersten Seite der Gleichung kommen nur die Bewegungen des Molecüls als Ganzes vor, und ebenso sind auf der zweiten Seite die Momente der Kräfte, die das Aggregat zusammenhalten, weggelassen.

Um die angekündigte Correction wegen der Grösse der Molecüle zu finden, habe ich es für gut gehalten, einen von dem bisherigen Gang abweichenden Weg einzuschlagen. Natürlich wird der Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Art sein, dass das Volumen, innerhalb dessen die Bewegung stattfindet, in Wirklichkeit kleiner ist, als es zu sein scheint. Anfänglich hielt ich die Differenz des äusseren Volumens und des Volumens der Molecüle für den der Bewegung zuzugestehenden Raum. Jedoch glaube ich durch weitere Betrachtungen beweisen zu können, dass bis zu einem bestimmten Grad der Verdichtung der Materie das äussere Volumen um das vierfache des Molecularvolumens vermindert werden muss, und bei grösserer Dichte nur um ein beständiges abnehmendes Vielfache davon. Wir betrachten dann die Molecüle nicht mehr als Mittelpunkte von Kräften ohne Ausdehnung, eine Vorstellung, die zu Anfang als rohe Annäherung erlaubt war. Die Untersuchungen über Diffusion und Reibung der Gase haben erkennen lassen, dass wir sie eher als kleine ausgedehnte Körper zu betrachten haben und werden meine mitzutheilenden Resultate diese Wahrheit aufs Neue bestätigen.

Schon früher haben Clausius und Maxwell die mittlere Weglänge der Molecüle berechnet. Betrachtet man jedoch die Art ihrer Berechnung genau, so sieht man sofort, dass sie den Molecülen wohl Ausdehnung in einer auf die Richtung der Bewegung senkrechten Ebene zuerkennen, jedoch keineswegs in dieser Richtung selbst; man könnte sagen, wohl Breite aber keine Dicke. Die von ihnen in die Rechnung eingeführte Vereinfachung lässt sich auch so bezeichnen, dass man sagt, sie vernachlässigten die Dicke der Molecüle gegenüber der mittleren Weglänge. Infolge dessen haben sie den mittleren Weg zu gross angegeben, grade als wollte man bei einem an die Wand geworfenen Ball als Weg den Abstand vom Mittelpunkt

zu Anfang der Bewegung bis an die Wand nehmen, während derselbe um die Länge des Radius verkleinert werden muss. So findet man also mit Berücksichtigung der Dicke der Molecüle eine kürzere mittlere Weglänge, und infolge dessen eine verhältnissmässig grössere Anzahl Stösse. Dann muss aber auch der widerstrebende Druck im Verhältniss grösser genommen werden. Wir wissen aus Früherem, dass bei gegebener Masse und Geschwindigkeit der Molecüle der Druck der Zahl der Stösse in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit proportional ist.

Suchen wir nun zuerst unter der angegebenen Vereinfachung einen Ausdruck für die mittlere Weglänge. Sei V die Geschwindigkeit eines sich bewegenden Molecüls, und denkt man sich die anderen in Ruhe, so wird, wenn n die Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit darstellt, $V\pi s^2 n$ die Zahl der Molecüle sein, denen sich das in Bewegung begriffene Molecül bis auf Abstände, die s zum grössten Werth haben, nähert. Es ist dies die Anzahl, die ein Cylinder, dessen Axe die Richtung und zugleich die Länge von V hat, und dessen Grundfläche πs^2 ist, fassen kann. Gibt es unter dieser Anzahl einige, die einen Stoss erleiden, so wird dies wohl die Richtung des Weges beeinflussen, aber da die stossenden Theilchen keine Dicke haben, wird die Zahl, der sich das Molecül innerhalb des Abstandes s nähert, keine Aenderung erfahren. So erhält man verschiedene cylinderförmige Stücke, die zu einem Cylinder von der obigen Ausdehnung zusammengelegt werden können. Bedeutet s den Abstand der molecularen Centra beim Stoss, so wird $V\pi s^2 n$ gleich der Anzahl Stösse sein, die in einer Secunde erfolgen, und ist ferner l der mittlere Weg zwischen zwei Stössen, so wird $V\pi s^2 n l$ der Weg in einer Secunde und somit $= V$ sein. Daraus folgt:

$$l = \frac{1}{\pi s^2 n}.$$

Bezeichnet λ den mittleren Abstand der Molecüle, so ist bei cubischer Anordnung der Theilchen, $n\lambda^3$ das von uns gleich der Einheit angenommene Volumen, und folglich:

$$l = \frac{\lambda^3}{\pi s^2}.$$

Bis jetzt liessen wir nur ein Molecül sich bewegen, während die anderen in Ruhe waren. Clausius hat nachgewiesen, dass bei der Bewegung sämmtlicher Molecüle der mittlere Weg nur $^3/_4$ von dem eben berechneten ist, also:

$$l_1 = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3}\pi s^2}.$$

Soweit stimmt unser Resultat mit dem von Clausius gefundenen überein. Wir müssen jedoch nun auch untersuchen, inwiefern die Dicke der Molecüle den Weg verkürzt. Wären alle Stösse central, so müsste l_1 um den Abstand, den die Centra der Molecüle im Moment des Stosses haben, vermindert werden. Denn sowohl am Anfang, als am Ende des Weges ist die halbe Dicke des Molecüls abzuziehen. In diesem Fall wird also:

$$l_2 = l_1 - s, \quad \text{oder:} \quad \frac{\lambda^3 - \frac{4}{3}\pi s^2}{\frac{4}{3}\pi s^2},$$

oder:

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{\lambda^3 - \frac{4}{3}\pi s^2}{\lambda^3}.$$

Berücksichtigt man nun, dass $\frac{1}{2}s$ der Radius des hier kugelförmig gedachten Molecüls ist und $n\lambda^3$ gleich v das äussere Volumen darstellt, und ferner auch $\frac{4}{3}\pi n s^3$ achtmal das Molecularvolumen, so bekommt man:

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{v - 8b_1}{v},$$

wo b_1 das Molecularvolumen bedeutet.

Indessen sind die Stösse nur ausnahmsweise central, und muss daher l_1 im Mittel um weniger denn s vermindert werden. Mit welchem Theil von s dies geschehen muss, können wir aus folgender Betrachtung finden. Im Augenblicke des Stosses liegt der Mittelpunkt des sich bewegenden Molecüls auf einer Kugelfläche, beschrieben um den Mittelpunkt des zweiten Molecüls mit dem Radius s. Denken wir uns diese Kugel durch eine Ebene senkrecht auf die Richtung der Bewegung in zwei Halbkugeln getheilt. Beim centralen Stoss hat der Mittelpunkt des sich bewegenden Molecüls seinen grössten Abstand von dieser Ebene, befindet sich dagegen beim seitlichen Vorbeigleiten grade in dieser Ebene; und für alle

Fälle zwischen diesen beiden extremen auf den übrigen Punkten der Oberfläche der Halbkugel. Die Verkürzung des Weges ist der Abstand, um den der Mittelpunkt beim Stoss von dieser Ebene entfernt ist, und die mittlere Verkleinerung des mittleren Weges ist also die mittlere Ordinate der Halbkugeloberfläche. Da aber bei dem Stoss die Wahrscheinlichkeit, dass der Mittelpunkt einen bestimmten Punkt der kugelförmigen Oberfläche trifft, für alle Punkte der Oberfläche gleich gross ist, so haben wir die mittlere Ordinate für gleiche Elemente der Oberfläche zu suchen und nicht, wie man leicht glauben könnte, für gleiche Elemente der Ebene. Ist $d\omega$ ein Element der Oberfläche, so ist der zu findende Werth gleich:

$$\frac{\int z\, d\omega}{\int d\omega},$$

ganz derselbe Werth, den man auch für den Schwerpunkt der Hälfte einer kugelförmigen Oberfläche erhält. Ohne weitere Rechnung weiss man, dass dieser auf der halben Höhe des Radius liegt. Somit muss von l_1 nicht s, sondern $\frac{1}{2}s$ abgezogen werden. Setzen wir $l_1 - \frac{1}{2}s = l_3$, so ist nunmehr:

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4b_1}{v}.$$

* Die Richtigkeit der eben gegebenen Relation lässt sich auch in strengerer Weise durch die folgenden Betrachtungen[1]) darthun.

Bezeichnet man mit Maxwell[2]) in einem gegebenen Vo-

1) Dieselben sind enthalten in einer späteren Abhandlung des Verf., Archives néérl. 12, p. 200—216. 1877: „Ueber die relative Zahl der Stösse, die ein Molecül erfährt, sowohl wenn es inmitten von sich bewegenden als auch von in Ruhe befindlichen Molecülen sich bewegt und über den von den Dimensionen des Molecüls in der Richtung der relativen Bewegung auf die Zahl dieser Stösse ausgeübten Einfluss". Wir haben den obigen nicht einwurfsfreien Beweis aus dem Grunde nicht unterdrücken zu dürfen geglaubt, um möglichst die von dem Verfasser früher angestellten Betrachtungen im Zusammenhang wiederzugeben. Man vergleiche übrigens auch Korteweg (Arch. néérl. 12, p. 254. 1877) und Clausius, Pogg. Ann. 105, p. 239. 1858; 115, p. 20. 1862; Ergbd. 7, p. 215. 1876 und Wied. Ann. 10, p. 92. 1880. Der Uebersetzer.

2) Phil. Mag. 19, p. 19. 1860.

lumen mit $f(x)\,dx$ denjenigen Theil der Molecüle, dessen Geschwindigkeitscomponenten nach der X-Axe einen Werth zwischen x und $x + dx$ haben, so muss:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,dx = 1 \quad \text{sein.}$$

Ist die Gesammtzahl n, so lässt sich die Zahl der Molecüle, für welche die Geschwindigkeitscomponenten gleichzeitig zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ gelegen sind, ausdrücken durch:

$$n f(x) f(y) f(z)\,dx\,dy\,dz.^{1})$$

Gehen diese Molecüle sämmtlich zu gleicher Zeit vom Anfangspunkte aus, so befinden sie sich am Ende einer Secunde in einem Raumelement $dx\,dy\,dz$ um einen Punkt P mit den Coordinaten x, y, z. Liegt dieser Punkt auf der x-Axe in der Entfernung r, so wird der Factor von $dx\,dy\,dz$ gleich:

$$n f(r) f(0)^2.$$

Für den allgemeinen Fall, dass P irgendwo im Raume, aber in derselben Entfernung vom Anfangspunkte liegt, muss der fragliche Factor denselben Werth behalten, da das Gesetz der Geschwindigkeiten nach allen Richtungen dasselbe ist; man hat also:

$$f(x) f(y) f(z) = f(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) \cdot f(0)^2$$

folglich:

$$\text{(I)} \qquad f(x)^3 = f(0) f(x\sqrt{3}).$$

Befindet sich P in der XY-Ebene, so ist:

$$f(x) f(y) f(0) = f(0)^2 f(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2})$$

oder:

$$\text{(II)} \qquad f(x)^2 = f(0) f(x\sqrt{2}).$$

Sehen wir zunächst zu, welche Function der Gleichung (I) genügt. Aus derselben folgt:

$$3\varphi(x) = 2\varphi(0) + \varphi(x\sqrt{3})$$

$$3\varphi'(x) = \sqrt{3}\,\varphi'(x\sqrt{3})$$

$$\text{(1)} \qquad \varphi''(x) = \varphi''(x\sqrt{3}),$$

wenn man $l.f(x)$ mit $\varphi(x)$ bezeichnet.

1) Den Beweis des hierin enthaltenen Satzes findet man bei Boltzmann: „Studien über das Wärmegleichgewicht etc.“.

Errichtet man zwei auf einander senkrechte Axen und trägt als Abscissen die Werthe von $l.x$, als Ordinaten die von $\varphi''(x)$ auf, so wird nach (1) die so construirte Curve eine periodische Function mit der Periode $\frac{1}{3}l.3$ aufzuweisen haben.

In analoger Weise findet sich für (II):

$$\varphi''(x) = \varphi''(x\sqrt{2}), \tag{2}$$

sodass die obige Curve neben der Periode $\frac{1}{3}l.3$ noch die $\frac{1}{3}l.2$ haben müsste. Hier ist ein Widerspruch, wenn nicht die Curve eine der x-Axe parallele Gerade ist; mit anderen Worten: $\varphi''(x)$ muss eine Constante sein.

Man sieht nunmehr leicht ein, dass:

$$f(x) = Ce^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}$$

sein muss, wo x mit dem Minuszeichen behaftet ist, weil die Function eine abnehmende sein wird. Die Bedeutung von α, welches zur Homogeneität eingeführt werden musste, wird weiter unten klar. Aus:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,dx = 1 \quad \text{folgt} \quad C = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}.$$

Mit Hülfe hiervon findet man leicht das Gesetz der Geschwindigkeiten inmitten derselben Zahl von Molecülen um den Punkt P. In der That ist die Menge $nf(x)f(y)f(z)\,dx\,dy\,dz$ gleich:

$$\frac{n}{\alpha^3\pi\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2 dr \sin\varphi\, d\varphi\, d\vartheta,$$

wenn man das Raumelement in Polarcoordinaten ausdrückt. φ ist der Winkel der Z-Axe mit dem Radiusvector nach P, ϑ der Winkel zwischen der X-Axe und der Projection desselben Radiusvector auf die XY-Ebene. Man hat in diesem Ausdruck die Anzahl der Molecüle, welche zu gleicher Zeit den Anfangspunkt in der Richtung (φ, ϑ) verlassen haben und nach Verlauf einer Secunde sich in der Entfernung r bis $r + dr$ befinden. Wird nach ϑ zwischen 0 und 2π integrirt, so ist:

$$\frac{2n}{\alpha^3\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2 dr \sin\varphi\, d\varphi$$

die Summe derjenigen, welche unter dem Winkel φ mit der

Z-Axe zwischen r und $r + dr$ angekommen sind, und integrirt man weiter nach φ zwischen 0 und π, so gibt der Ausdruck:

$$\frac{4n}{\alpha^3\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2 dr$$

die Summe sämmtlicher, deren Geschwindigkeit zwischen r und $r + dr$ begriffen ist. Hier hat man es nur mit positiven Geschwindigkeiten zu thun, sodass also:

$$\int_0^\infty \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2 dr = 1$$

ist. $r^2 e^{-r^2/\alpha^2}$ hat für $r = \alpha$ ein Maximum, somit ist α die am häufigsten vorkommende Geschwindigkeit. Für $r = 0$ und $r = \infty$ wird $r^2 e^{-r^2/\alpha^2} = 0$.

Mit Hülfe von:

$$\frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{r^2}{\alpha^2} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{dr}{\alpha} \cdot \frac{r}{\alpha}$$

nimmt die mittlere Geschwindigkeit den Werth $2\alpha/\sqrt{\pi}$ an. Für den Mittelwerth des Geschwindigkeitsquadrates gibt:

$$\frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{r^4}{\alpha^4} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{dr}{\alpha}$$

den Werth $\frac{3}{2}\alpha^2$. Die Summe der lebendigen Kräfte wird $\frac{3}{4}\alpha^2 \Sigma m$. Schreiben wir $\frac{3}{4}\alpha^2 \Sigma m = \frac{1}{2} V^2 \Sigma m$, indem wir nach dem Vorgang von Clausius mit V die Geschwindigkeit bezeichnen, welche allen Molecülen gemeinsam dieselbe lebendige Kraft wie die wirklichen Geschwindigkeiten liefern würde, so ist $\alpha = V\sqrt{\frac{2}{3}}$.

Für Sauerstoff z. B., bei welchem Clausius $V = 461$ m gibt, finden wir die häufigste Geschwindigkeit zu 376, die mittlere $2\alpha/\sqrt{\pi}$ zu 425 m.

Wir gehen nun dazu über mit Vernachlässigung der molecularen Ausdehnung in der Richtung der Bewegung die Anzahl der Stösse, welche die Molecüle im Mittel in einer Secunde erleiden, zu bestimmen, und zwar für die folgenden drei Fälle:

a) Ein Molecül bewegt sich allein, die übrigen sind in

Ruhe; b) ein Molecül ist allein in Ruhe, die übrigen bewegen sich; c) ein Molecül bewegt sich inmitten von sich bewegenden Molecülen.

Für den Fall a) ergibt sich sofort aus den obigen Betrachtungen (p. 44) für die Zahl der Stösse:

$$N = n\pi s^2 \left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\right).$$

Im Fall b) beschreiben wir um eine Kugel, deren Radius doppelt so gross, wie der des Molecüls, ist, Tangentialcylinder nach allen möglichen Richtungen. Zuerst werthen wir die Zahl der Stösse aus, die auf die Molecüle mit der Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ ausgeübt werden. Diese Zahl ist:

$$\frac{4n}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\alpha^3} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha}.$$

Hiervon bewegt sich ein Theil $\sin\varphi . d\varphi/2 . d\varphi/2\pi$ mit der Richtung der Cylinderaxe parallel, und man kann sich den Sinn dieser Bewegung als gegen den ruhenden Punkt gerichtet denken. Geben wir einem ähnlichen Cylinder mit der Basis πs^2 die Höhe $v dt$, so werden alle Molecüle, welche in diesem Cylinder die Richtung der Axe verfolgen, in der Zeit dt das in Ruhe befindliche Molecül erreichen. Die Zahl derselben ist:

$$n\pi s^2 v dt \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\alpha^3} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha} \frac{\sin\varphi}{2} \frac{d\varphi}{2} \frac{d\vartheta}{2\pi}.$$

Für die Gesammtsumme erhalten wir wieder wie bei a) $n\pi s^2 (2\alpha/\sqrt{\pi})$, sodass diese beiden Fälle als äquivalent betrachtet werden können.

Der Fall c) lässt sich durch Einführung der relativen Bewegung aller anderen Molecüle in Bezug auf das betrachtete auf b) zurückführen.

Sei v die Geschwindigkeit dieses Molecüls, u die der anderen, und denke man sich die letztere immer gegen das in Frage kommende Molecül gerichtet. Bezeichnet man mit φ den Winkel dieser Geschwindigkeiten, so ist:

$$\sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}$$

die relative Geschwindigkeit und wir können, wenn wir den übrigen Molecülen diese Geschwindigkeit zuerkennen, das be-

trachtete als in Ruhe befindlich ansehen. Verfahren wir dann ganz wie im Fall b), so erfährt das Molecül mit der Geschwindigkeit v in der Secunde eine Anzahl Stösse gleich:

$$n\pi s^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \int_0^\pi \sqrt{v^2+u^2+2uv\cos\varphi}\, \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\vartheta}{2\pi}.$$

Der Werth von $\int_0^\pi \sqrt{v^2+u^2+2uv\cos\varphi}\, \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2}$ ist[1]), je nachdem $u < v$ oder $u > v$ ist, verschieden. Im ersten Fall $v + u^2/3v$, im zweiten $u + v^2/3u$. Somit theilt sich das obige Integral in zwei:

$$n\pi s^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_0^v \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(v + \frac{u^2}{3v}\right) + \int_v^\infty \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(u + \frac{v^2}{3u}\right) \right\}$$

und der mittlere Werth der Anzahl Stösse eines Molecüls in der Secunde:

$$N = n\pi s^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{v^2}{\alpha^2} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha} \left\{ \int_0^v \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(v + \frac{u^2}{3v}\right) + \int_0^\infty \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(u + \frac{v^2}{3u}\right) \right\}.$$

Dieses Integral findet man in folgender Weise. Trägt man auf zwei zu einander senkrechten Axen u und v als Coordinaten ab, so lässt sich jeder der beiden Theile des Integrals, z. B.:

$$\int_0^\infty \int_v^\infty \frac{v^2}{\alpha^2} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha} \cdot \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(u + \frac{v^2}{3u}\right),$$

betrachten als der Raum zwischen der UV-Ebene und einer Oberfläche mit der Gleichung: $z =$ dem Factor von $du.dv$.

1) Dieser Werth ist nämlich die mittlere Länge einer Linie, welche bei zwei concentrischen Kugeloberflächen von einem Punkt der einen nach den Punkten der andern gezogen werden kann. Der Mittelwerth ist in beiden Fällen gleich gross, mag man den ersten Punkt auf der äusseren oder auf der inneren Oberfläche wählen. Ist R der Radius der grössten, r der der kleinsten Sphäre, so ist die mittlere Länge immer $R + r^2/3R$.

Da die Grenzen von u ∞ und v sind, so muss sich das Integral über den Theil der UV-Ebene zwischen der U-Axe und der Halbirungslinie des Winkels zwischen der U- und V-Axe erstrecken; andererseits zeigen die Grenzen von v, 0 und ∞, dass das Integral sich über den gesammten achten Theil der UV-Ebene erstreckt. Mit Einführung von Polarcoordinaten $u = r\cos\psi$, $v = r\sin\psi$ wird das betrachtete Volumen:

$$\alpha \int_0^{\infty} \int_0^{1/4\pi} \frac{r^6}{\alpha^6} \frac{dr}{\alpha} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} (\sin^2\psi - \tfrac{2}{3}\sin^4\psi)\cos\psi\, d\psi.$$

Für den anderen Theil des Integrals von N finden wir, wenn wir $\cos\psi$ mit $\sin\psi$ und umgekehrt vertauschen:

$$\alpha \int_0^{\infty} \int_{1/4\pi}^{1/2\pi} \frac{r^6}{\alpha^6} e^{\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{dr}{\alpha} (\cos^2\psi - \tfrac{2}{3}\cos^4\psi)\sin\psi\, d\psi.$$

Hier sind die Grenzen von u 0 und v und erstreckt sich dieser Theil des Integrals über die zweite Hälfte des Quadranten.

Setzt man $\psi = \frac{1}{2}\pi - \psi'$, so wird das letzte Integral:

$$\alpha \int_0^{\infty} \int_0^{1/2\pi} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{r^6}{\alpha^6} \frac{dr}{\alpha} (\sin^2\psi' - \tfrac{2}{3}\sin^4\psi')\cos\psi'\, d\psi',$$

woraus die Gleichheit der beiden Theile von N folgt.

Jedes dieser Integrale hat den Werth $(2\sqrt{\pi}/16)\sqrt{2}$, sodass

$$N = n\pi s^2 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\sqrt{2} \quad \text{wird.}$$

Vergleicht man dieses Resultat mit dem in (a) und (b), so findet man $\sqrt{2}$ als den Werth, den Maxwell schon für das Verhältniss der Zahl der Stösse bei den in Frage kommenden Hypothesen aufgestellt hat.

Wenn auch dieser Coëfficient, mit dem das Resultat in (a) und (b) zu multipliciren ist, um zu dem in (c) zu gelangen, nach Maxwell bedeutend grösser ist wie nach Clausius, wird doch die nach Maxwell berechnete Zahl der Stösse kleiner sein müssen, wie sie Clausius finden durfte, wenigstens wenn er als Mittelwerth von v den aus der mittleren lebendigen Kraft resultirenden nahm. In der That erhält man

nach dem Resultat von Maxwell für N den obigen Werth und da wir oben α zu $V\sqrt{2/3}$, wo V die Geschwindigkeit nach Clausius darstellt, bestimmten, so folgt:

$$N = n\pi s^2 \tfrac{4}{3} V \sqrt{\frac{3}{\pi}}.$$

Wir finden also nur $\sqrt{3/\pi} = 0{,}979$ mal die Zahl, zu der wir gelangen würden, wenn wir allen Molecülen dieselbe aus der mittleren lebendigen Kraft abgeleitete Geschwindigkeit zugeschrieben hätten; in diesem Falle wird der Factor nicht mehr den Werth $\sqrt{2}$, sondern 4/3 annehmen, wie bei Clausius.

Die Differenz der Factoren $\sqrt{2}$ und 4/3 wird sich besonders bei dem mittleren Weg, der zwischen zwei Stössen zu durchlaufen ist, geltend machen. Wir haben zunächst an Stelle des obigen (p. 45) Clausius'schen Ausdrucks für die mittlere Wegelänge zwischen zwei Stössen:

$$l_1 = \frac{1}{n\pi s^2 \frac{4}{3}}$$

zu setzen

$$l_1 = \frac{1}{n\pi s^2 \sqrt{2}}.$$

Nunmehr ist noch der Einfluss, den die molecularen Dimensionen in dem Sinn der Richtung der relativen Bewegung ausüben, zu bestimmen. Für den Fall (*c*) hatten wir gefunden, dass ein Molecül mit der Geschwindigkeit v von Molecülen, deren Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ liegen, und welche die Richtung (φ, ϑ) in Bezug auf u besitzen, eine Zahl Stösse erfährt, dargestellt durch

$$\frac{4n\pi s^2}{\sqrt{\pi}} \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}\, \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2} \cdot \frac{d\vartheta}{2\pi}.$$

Dies gilt für die Dauer einer Secunde, wenn die Dicke der Molecüle vernachlässigt wird; wir müssen dann weiter sehen, wieviel von dieser Zeitdauer wegfällt, wenn man die Dicke berücksichtigt. Zu dem Ende suchen wir die Verkürzung, welche die relative Weglänge erfährt, sobald man den Molecülen Dimensionen im Sinne dieses relativen Wegs zuerkennt. Denken wir uns ein Molecül in Ruhe; wir nahmen oben als Augenblick des Stosses den an, in welchem das Molecül in

Bewegung die Projection des auf der Richtung der in diesem Falle relativen Bewegung aufgehaltenen Molecüls war; mit andern Worten denjenigen, in welchem der Mittelpunkt des beweglichen Molecüls in einer centralen zur relativen Bewegung senkrechten Ebene angekommen war. Die Verkürzung des relativen Weges muss also die eine oder andere Ordinate der Oberfläche einer mit dem in Ruhe gedachten Molecül concentrischen Kugel von dem doppelten Radius desselben sein, die immer auf der eben bezeichneten Ebene senkrecht steht. Im Mittel wird diese Verkürzung $^2/_3\, s$ sein, ein Werth, der sich aus dem Volumen der Halbkugel ableitet, vorausgesetzt, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreffen eines Molecüls in einem bestimmten Punkte der centralen Ebene für alle Punkte dieselbe ist. $^2/_3\, s$ bildet die Verkürzung des relativen Weges, und es kommt davon ein Theil

$$u \,/\, \sqrt{v^2 + u^2 + 2\,u\,v\cos\varphi}$$

auf Rechnung des stossenden Molecüls, ein anderer Theil,

$$v \,/\, \sqrt{v^2 + u^2 + 2\,u\,v\cos\varphi}$$

auf die des gestossenen, so dass für jeden Stoss, den dieses letztere erfährt, der von dem stossenden Molecül durchlaufene Weg im Mittel um

$$\frac{2}{3}\, s\, \frac{u}{\sqrt{v^2 + u^2 + 2\,u\,v\cos\varphi}}$$

verkürzt wird. Summiren wir diesen Ausdruck für alle Stösse, so erhalten wir das Integral:

$$\frac{2}{3}\, s\,\pi\, n\, s^2\, \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{u^2}{\alpha^2}\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\, \frac{du}{\alpha} \int_0^{\pi} \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\vartheta}{2\pi},$$

dessen Werth $\frac{2}{3}\, n\,\pi\, s^3\, (2\,\alpha \,/\, \sqrt{\pi})$ ist.

Derselbe ist von der Geschwindigkeit v unabhängig und daher für alle Molecüle giltig. Man findet auch denselben Werth, wenn man für das in Ruhe gedachte Molecül jetzt, wo die Dicke in Rechnung gebracht wird, bestimmt, um wie viel der Weg zu verkürzen ist, den es, um die oben festgestellte Zahl der Stösse $n\,\pi\, s^2\, (2\,\alpha \,/\, \sqrt{\pi})\, \sqrt{2}$ zu bekommen, znrücklegen

muss. Ohne Dicke wäre der dazu nöthige Weg $2\alpha / \sqrt{\pi}$, nunmehr wird derselbe:

$$\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} - \frac{2}{3} n \pi s^3 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Der reciproke Werth des Verhältnisses dieser beiden Wege gibt das Verhältniss zwischen den Zahlen der in derselben Zeit vorkommenden Stösse. Es ist dies demnach:

$$\frac{1}{1 - \frac{2}{3} n \pi s^2}$$

oder, wenn in obiger Berechnungsweise v das äussere Volumen und b_1 das Volumen der in v enthaltenen Molecüle darstellt:

$$\frac{v}{v - 4 b_1},$$

und somit auch hier wieder (p. 46):

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4 b_1}{v}.$$

Diese Formel kann jedoch nicht bis zur äussersten Verdichtungsgrenze der Materie angewandt werden. Zunächst selbstverständlich nicht, wenn $v < 4 b_1$, da wir dann einen negativen mittleren Weg finden würden. Aber auch noch bei grösserem Volumen müssen wir diese Formel verlassen. Der oben mit l_1 bezeichnete, von den Molecülen, im Fall sie ohne Dicke angenommen werden, zurückgelegte Weg muss stets grösser als s sein, sonst kann niemals ein centraler Stoss Statt haben, und unsere Formel wird ungültig. Es tritt dies bereits ein bei $v < 8 b_1$. Nach der Art unserer Berechnung würden wir den centralen Stoss eigentlich besser „zweifach centralen Stoss“ nennen, d. h. wir haben es mit einer Strecke zu thun, bei der sowohl am Anfang als am Ende ein centraler Stoss ausgeübt wird. Wie mit dem Volumen der Werth des Factors b_1 abnimmt, hat man noch nicht ermitteln können. Dass dieser kleiner als 4 wird, erhellt aus dem Wegfallen der centralen Stösse und derjenigen, die beinahe als solche betrachtet werden können. Diese letzteren besonders tragen zur Grösse des Factors bei. Es lässt sich dann aber auch erwarten, dass die doppelt gleitenden Stösse wegfallen, sodass der Factor 4 nicht so schnell abnimmt, wie man sonst würde annehmen können.

Schreiben wir in Zukunft b für $4b_1$, indem wir also darunter bis zu einer bestimmten Grenze das Vierfache des Molecularvolumens verstehen, unterhalb dieser Grenze ein kleineres Vielfache, so ist leicht einzusehen, dass unsere frühere Formel:

$$(\alpha) \qquad \Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2}(N + N_1) v$$

zu ändern ist in:

$$(\beta) \qquad \Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2}(N' + N_1')(v - b).$$

Nach einer früheren Bemerkung muss der Druck der Anzahl Stösse direct oder der mittleren Weglänge umgekehrt proportional sein. Die mittlere Weglänge finden wir $v/(v-b)$ mal kleiner, als in der Voraussetzung, nach der (α) berechnet worden ist. So muss der Druck $(N' + N_1')$ auch $v/(v-b)$ mal grösser sein als $(N + N_1)$, oder:

$$\frac{N' + N_1'}{N + N_1} = \frac{v}{v - b},$$

und daraus (β).

* Um die durch den Einfluss der Moleculargrösse bedingte Correction in Gleichung (β) zu finden, kann man auch, wie H. A. Lorentz[1]) nachweist, den ursprünglichen Weg (Kap. 2), welcher von der durch Clausius zuerst gegebenen Gleichung des Virials ausgeht, beibehalten. Die letztere Gleichung ist ganz allgemein, muss daher auch für Molecüle von merklicher Grösse gelten, nur muss das Virial sämmtlicher Kräfte, also auch das der abstossenden, welche die Theilchen während des Zusammenstosses auf einander ausüben, berücksichtigt werden.[2]) Bezeichnet man das Virial $-\frac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz)$ für die abstossenden Kräfte, welche in einem bestimmten Augenblicke diejenigen Molecüle, die im Zusammenstoss begriffen sind, erleiden mit A (wir geben im Folgenden wörtlich einen Theil der Entwicklungen von Lorentz wieder), so treten in dem Beitrag, den zwei Molecüle P und Q, die gegeneinander stossen, zu A liefern, nur die Differenzen der Coordinaten ihrer Mittelpunkte auf, sodass wirklich das gesuchte Virial mit der Grösse der Molecüle zusammenhängen wird und bei sehr kleinen Theilen

1) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12.** p. 127—136. 1881.
2) Vergl. Maxwell, Nature. **10.** p. 477.

vernachlässigt werden darf. Unter der Annahme, dass während des Zusammenstosses die Theilchen nur unmerkliche Gestaltsänderungen erleiden, wird der obengenannte Beitrag $-\frac{1}{2}K\sigma$, wenn K die gegenseitige Abstossung ist, und man erhält:

$$A = -\tfrac{1}{2}\Sigma(K\sigma),$$

wo summirt werden soll über alle diejenigen Molecülpaare, welche im betrachteten Augenblick in dem Act des Zusammenstosses begriffen sind.

Auf den ersten Blick könnte es erscheinen, als ob für die Berechnung dieser Summe eine nähere Kenntniss der Art und Weise, wie die Stösse vor sich gehen, erforderlich wäre, da hiervon die Kraft K abhängt, welche zwischen den stossenden Theilchen wirksam ist. Eine einfache Ueberlegung zeigt aber, dass man auch ohne diese Kenntniss zu einem Resultat gelangen kann.

Anstatt nämlich den Werth von A für einen bestimmten Moment zu berechnen, können wir auch den Mittelwerth für irgend eine Zeit τ nehmen, wobei wir uns letztere sehr gross denken wollen gegenüber der Dauer eines Zusammenstosses. Wir setzen also:

$$A = -\frac{1}{2\tau}\int\Sigma(K\sigma)\,d\tau = -\frac{\sigma}{2\tau}\int\Sigma(K)\,d\tau.$$

Man sieht nun leicht ein, dass man hierfür auch schreiben darf:

$$A = -\frac{\sigma}{2\tau}\Sigma[\int K\,d\tau], \tag{3}$$

wobei zunächst für jeden Zusammenstoss, der in der Zeit τ abläuft, das Integral $\int K\,d\tau$ über die ganze Stossdauer genommen werden soll, um dann weiter für alle diese Stösse die Summe $\Sigma[\int K\,d\tau]$ zu bilden. Nun ist, unabhängig von der Weise, wie der Stoss vor sich geht, $\int K\,d\tau$ gleich dem Producte aus der Masse m eines Molecüls und der relativen Geschwindigkeit U_n in der Richtung der gemeinschaftlichen Normale, mit welcher die Theilchen gegeneinander gestossen sind. Es wird demzufolge:

$$A = -\frac{m\sigma}{2\tau}\Sigma(U_n).$$

Um nun $\Sigma(U_n)$ finden zu können, muss man die verschiedenen Zusammenstösse je nach den Umständen, unter welchen sie geschehen, in Gruppen ordnen und für jede dieser Gruppen die Anzahl der Stösse in der Zeit τ kennen. Streng genommen müsste man also hier dieselbe Correction anbringen, wie oben, man hätte nämlich bei der Stosszahl die Grösse der Molecüle zu berücksichtigen. Die Sache vereinfacht sich aber, sobald man es nur mit einem kleinen Einflusse des repulsiven Virials oder der Moleculargrösse zu thun hat und sich mit einer Correction erster Ordnung zufrieden stellt. Man wird dann bei der Berechnung des kleinen repulsiven Virials die Stosszahl anwenden können, wie sie ohne die besprochene Correction berechnet wird; letztere würde ja in dem Ausdrucke für das Virial nur zu Gliedern höherer Ordnung führen. Demgemäss berechnen wir im Folgenden die Stosszahl, wie es gewöhnlich in derartigen Betrachtungen geschieht.

Es sei nun mit $f(u)\,du$ die Anzahl der im Gasvolumen v enthaltenen Theilchen bezeichnet, deren Geschwindigkeit zwischen den Werthen u und $u + du$ liegt. Man betrachte weiter zunächst diejenigen Stösse, wobei die Geschwindigkeit des einen Theilchens zwischen u und $u + du$, die des zweiten zwischen u' und $u' + du'$, der Winkel zwischen den beiden Geschwindigkeiten zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ und endlich der (spitze) Winkel, den die relative Geschwindigkeit U mit der gemeinschaftlichen Normale bildet, zwischen χ und $\chi + d\chi$ liegt. Die Anzahl dieser Stösse während der Zeit τ ist:

$$(4) \qquad \frac{\pi\sigma^2\tau}{v} f(u)\,du\,f(u')\,du'\,U \sin\varphi\,d\varphi \sin\chi\cos\chi\,d\chi.$$

Bei jedem derselben ist die früher eingeführte Grösse $U_n = U\cos\chi$, und indem man diese mit (4) multiplicirt, erhält man (da $U^2 = u^2 + u'^2 - 2uu'\cos\varphi$ ist) folgenden Beitrag für $\Sigma(U_n)$.

$$(5) \quad \frac{\pi\sigma^2\tau}{v} f(u)\,du\,f(u')\,du'\,(u^2+u'^2-2uu'\cos\varphi)\sin\varphi\,d\varphi\sin\chi\cos^2\chi\,d\chi.$$

Man findet hieraus die ganze Summe $\Sigma(U_n)$, wenn man nach χ, φ, u' und u integrirt, wobei die Grenzen für χ 0 und $\frac{1}{2}\pi$, für φ 0 und π, für u und u' 0 und ∞ sind. Nur ist dabei noch zu bemerken, dass man bei dieser Integration

jeden Zusammenstoss doppelt mitzählt, und dass man also nur die Hälfte des Resultates nehmen muss. Damit wird schliesslich:

$$A = -\frac{\pi m \sigma^3}{4v} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{\frac{1}{2}\pi} f(u)\, du\, f(u')\, du'\, (u^2 + u'^2 - 2uu' \cos\varphi) \sin\varphi\, d\varphi.$$

$$\sin\chi \cos^2\chi\, d\chi = -\frac{\pi m \sigma^3}{6v} \int_0^\infty \int_0^\infty (u^2 + u'^2) f(u) f(u')\, du\, du'.$$

Ist nun N die Anzahl der Molecüle in dem Volumen v, $\overline{u^2}$ ihr mittleres Geschwindigkeitsquadrat, so ist:

$$\int_0^\infty f(u)\, du = \int_0^\infty f(u')\, du' = N,$$

$$\int_0^\infty u^2 f(u)\, du = \int_0^\infty u'^2 f(u')\, du' = N\overline{u^2},$$

und daraus folgt:

$$A = -\frac{\pi m \sigma^3}{3v} N^2 \overline{u^2}.$$

Dies ist das Virial der abstossenden Kräfte. Combinirt man dasselbe mit demjenigen des äussern Druckes, welches den Werth $\frac{3}{2} p v$ hat, so gibt die Gleichung (2):

$$\tfrac{3}{2} p v - \frac{\pi m \sigma^3}{3v} N^2 \overline{u^2} = \Sigma \tfrac{1}{2} m u^2 = \tfrac{1}{2} m N \overline{u^2},$$

oder:

$$p v = \tfrac{1}{3} m N \overline{u^2} \left(1 + \tfrac{2}{3} \frac{\pi \sigma^3 N}{v}\right).$$

Nun ist $\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N$ das vierfache Molecularvolumen, also $= b$. Es wird demnach:

$$p v = \tfrac{1}{3} m N \overline{u^2} \left(1 + \frac{b}{v}\right),$$

oder wenn man $1/(1 + b/v) = 1 - b/v$ setzt, was wir um so eher thun können, als die ganze Rechnung doch nur bis auf Grössen der ersten Ordnung (wie b/v) genau ist:

$$p(v - b) = \tfrac{1}{3} m N \overline{u^2} = R(1 + \alpha t), \tag{6}$$

was genau mit dem obigen Resultate übereinstimmt.

Siebentes Kapitel.

Beziehungen zwischen dem molecularen Druck und dem Volumen.

Bedeutet in Formel (β) N' den äusseren Druck, so ist nach unseren früheren Betrachtungen N_1' diejenige Kraft, mit der die Flächeneinheit der Grenzschicht nach innen gezogen wird. N_1' wird, abgesehen von der Art des Stoffes, auch von dem Verdichtungsgrad abhängen, und wollen wir nunmehr N_1' als Function des Volumens zu bestimmen suchen.

Dazu denken wir uns ein unendlich dünnes Säulchen in der Oberflächenschicht und betrachten unter dieser Schicht innerhalb des Körpers einen so grossen Theil des Raumes, als nöthig ist, um kein einziges Molecül, das noch Anziehung auf das Säulchen ausüben kann, auszuschliessen. Wäre in diesem Theil des Raumes nur ein Molecül vorhanden und stände dasselbe an dem gegebenen Punkte still, so würden wir den Ort und die Kräftefunction kennen müssen, um die ausgeübte Anziehung beurtheilen zu können. Aber bewegt sich dieses Theilchen und kann es ebenso gut jeden Ort des betrachteten Raumes einnehmen, dann fällt obige Schwierigkeit grösstentheils weg und wir werden sagen können, die durch ein Molecül ausgeübte Anziehung ist der Mittelwerth für diejenige, welche dasselbe an allen möglichen Stellen des bestimmten Raumes ausüben könnte. Dieselbe Betrachtung gilt für ein zweites Theilchen, das etwa zugleich mit dem ersten in demselben Raum sich befindet. Kurz, die durch die während einer gewissen Zeit in dem besprochenen Raume vorhandene Materie ausgeübte Anziehung ist proportional der Menge oder der Dichte. Dasselbe gilt für die Molecüle in dem in Frage kommenden Theil der Oberfläche, sodass die gesuchte Anziehung dem Quadrat der Dichte direct oder dem Quadrat des Volumens umgekehrt proportional ist. Wir sehen hieraus zunächst, dass wir bei sich bewegenden Theilchen zu demselben Resultat gelangen, als wenn wir uns den Stoff, wie wir bei der Integration voraussetzen, continuirlich vertheilt

denken. Ferner sehen wir auch, dass dann hier von Gasen keine Rede ist, bei denen keine moleculare Wirkung existirt. Die auf die Grenzschicht ausgeübte Anziehung ist bei sehr grossem Volumen gering; selbst wenn wir die Theilchen plötzlich zur Ruhe bringen könnten, kann kein einziges Theilchen auf ein anderes anziehend wirken und doch würde, falls wir die Bewegung wieder eintreten liessen, ein Mittelwerth für die Kraft, womit die Grenzschicht nach innen gezogen wird, gefunden werden. Früher liessen wir die Kräfte innerhalb der Masse weg, da wir den Einfluss der Bewegung auf diese Kräfte noch nicht in Rechnung brachten. Dies können wir nun um so eher thun, als auf einen bestimmten Punkt des inneren Raumes während einer bestimmten Zeit eben so viele positive wie negative Kräfte wirken und für alle Punkte dieses Raumes die Summe der Momente somit gleich 0 ist. Infolge dessen wird unsere Bewegungsgleichung, wenn p den äusseren Druck, v das Volumen, b ein Vielfaches des Molecularvolumens und a die specifische Attraction darstellt:

$$(\gamma) \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \Sigma \tfrac{1}{3} m V^2.$$

Da $\Sigma \frac{1}{3} m V^2$ mit dem, was man gewöhnlich Temperatur nennt, zunimmt, können wir dafür schreiben:

$$\Sigma \tfrac{1}{3} m V_0^2 (1 + \alpha t).$$

Nach dieser Schreibweise verstehen wir unter α den hundertsten Theil der Vergrösserung der lebendigen Kraft, welche die progressive Bewegung der Molecüle eines Körpers erfährt, falls der Körper von dem Gefrierpunkt zum Siedepunkt des Wassers erwärmt wird, vorausgesetzt, dass dieser Körper ursprünglich eine gewisse Menge lebendiger Kraft gleich der Einheit besitzt. Ebenso ist in dieser Schreibweise die Definition von Temperatur gegeben.

Hätten wir die lebendige Kraft nicht allein der progressiven Bewegung, sondern die gesammte Menge im Auge behalten, so würden wir für α denselben Werth gefunden haben, falls wir annehmen, dass das Verhältniss zwischen diesen beiden Mengen für einen bestimmten Körper eine unveränderliche von der Dichte unabhängige Grösse ist; es hat dies einige

Wahrscheinlichkeit für sich, konnte aber noch nicht bewiesen werden. Wenden wir unsere Formel (γ) für alle Dichtegrade an, sowohl für den Körper im gasförmigen wie im flüssigen Zustand, so setzen wir bei unserer Bestimmung von α voraus, dass die lebendige Kraft der progressiven Bewegung von der Dichte unabhängig ist; dass also ein Molecül Wasser und ein Molecül Dampf bei 0^0 die gleiche Geschwindigkeit der progressiven Bewegung haben. Ganz bestimmt hat diese Vorstellung noch mehr Wahrscheinlickkeit für sich, als die, wonach die gesammte Menge als gleich betrachtet wird.

Weiter unten werden wir an Beispielen die Richtigkeit unsrer Gleichung auch bei Flüssigkeiten nachweisen, und damit die hier gegebene Definition von α rechtfertigen.

Die Gleichung (γ) kann nunmehr in folgender Form gegeben werden:

$$(\delta) \qquad \left(p + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t).$$

Achtes Kapitel.

Anwendungen der Isotherme.

a) Der Spannungscoëfficient.

Bevor wir untersuchen, ob Gleichung (δ) durch die Beobachtung bestätigt wird, wollen wir sehen, inwieweit unsere Constanten a und b von t abhängen. Dass a nicht von t abhängt, ist schon aus der Bedeutung desselben klar. Wenigstens werden wir kaum der Attraction die eigenthümliche Eigenschaft, eine Temperaturfunction zu sein, zuerkennen. Aber für b sind wir unserer Sache nicht so sicher. Sind die Molecüle eines Körpers bei höherer Temperatur grösser, oder besser, hängen die Grenzen des Molecüls, denen sich ein anderes beim Stoss nähern kann, von der Temperatur ab? Wegen der Unsicherheit einer Antwort hierauf habe ich den Einfluss einer möglichen Ausdehnung vernachlässigt und müssen weitere Untersuchungen nachweisen, inwiefern damit ein Fehler begangen worden ist.

Da in der Gleichung v in der am wenigsten einfachen

Form vorkommt, wird es natürlich sein, zunächst solche Veränderungen mit dem Ausdruck anzustellen, bei denen v constant bleibt. Wir denken uns den Körper erst bei 0^0, später bei t^0 und untersuchen die Zunahme des Druckes im letzten Fall.

Wir finden dann:

$$\left(p_t + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t),$$

und

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R,$$

oder die Differenz

$$(p_t - p_0)(v - b) = R\alpha t,$$

oder:

$$(A) \qquad \frac{p_t - p_0}{p_0} = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\}\alpha t,$$

allgemein:

$$(B) \qquad \frac{p_{t_2} - p_{t_1}}{p_0} = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\}\alpha(t_2 - t_1).$$

Nennen wir $(p_t - p_0)/p_0 t$ den Spannungscoëfficient und bezeichnen denselben mit α_p, so ist:

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\}\alpha.$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich zwei wichtige Folgerungen.

Zunächst kommt auf der rechten Seite bei constantem v, bei gleichem anfänglichen Druck oder gleicher ursprünglicher Dichte, nichts vor, was von t abhinge. Somit: „Bei gleicher Dichte ist der Spannungscoëfficient unabhängig von der Temperatur“. Hierbei ist also keine Rede von einem mittleren Spannungscoëfficient zwischen 0 und t Grad, und muss mithin bei constantem Volumen die Spannung des Körpers ein einfaches Temperaturmass abgeben.

Ob die Erfahrung diese Folgerung unserer Gleichung bestätigt, lässt sich an einer Untersuchung von Regnault[1]) über die Vergleichung verschiedener Luftthermometer prüfen.

---

1) Regnault, Mem. de l'Acad. **21**, p. 180 u. f.

Regnault findet, dass mit verschiedenen Gasen, selbst mit Kohlensäure gefüllte Thermometer einen gleichen Gang bis über 300° einhalten. Nur ein mit schwefliger Säure gefülltes, das bei 0° und bei ungefähr 100° mit dem Luftthermometer übereinstimmte, entfernte sich über 100° mehr und mehr von dem Gang des letzteren. Regnault schliesst daraus, dass man Luftthermometer mit verschiedenen Gasen füllen kann, wenn man nur den Spannungscoëfficient eines jeden in Rechnung bringt; indessen muss schweflige Säure, da deren Spannungscoëfficient mit der Temperatur abnimmt, ausgeschlossen werden. Da haben wir einen entschiedenen Widerspruch gegen eine der billigsten Erwartungen, die wir an unsere Gleichung knüpfen konnten.

Manchmal findet man auch die entgegengesetzte Ansicht als mehr wahrscheinlich ausgesprochen. Freilich hat man selten scharf formulirte Behauptungen; aber der oft ausgesprochene Satz, dass „Erhöhung der Temperatur ein Gas mehr dem Idealgaszustand nähert", bedeutet doch wohl nichts anderes, als dass man erwartet, dass der Spannungscoëfficient bei höheren Temperaturen kleiner und kleiner wird und sich einem Grenzwerthe, den man den Idealgasen zuschreibt, nähert. Ich muss gestehen, dass das Verhalten der schwefligen Säure mir anfangs Schwierigkeiten bereitete. Bin ich nicht im Stande, eine hinreichende Ursache für die Abweichung anzugeben, so ist mein Satz, dass Temperaturerhöhung ein Gas oder Dampf dem sogenannten Idealzustand nicht näher bringt, nicht stichhaltig, und damit ist die gegebene Gleichung umgestossen. Daher zog ich denn auch alles in Erwägung, was bei höherer Temperatur eine Verminderung der Spannung verursachen könnte, doch wird sich nicht leicht ein Grund finden lassen. Man kann die Sache aber auch anders auffassen und fragen: gab es bei niedriger Temperatur einen Grund, wodurch die Spannung in höherem Grade, als es die Temperaturerhöhung forderte, vermehrt wurde? So kann bei niedrigeren Temperaturen Gas an den Wänden condensirt gewesen sein, welches nach und nach oder auf einmal die Wände verliess und damit durch die Vermehrung der Gasmenge anfangs den Spannungscoëfficient zu gross finden liess. Dass dies noch nicht erklärte Phänomen

zuweilen Statt hat, ist schon früher von Pouillet bei Platinwänden beobachtet und neuerdings von Herwig durch seine Untersuchungen über Aether und Alkohol u. s. w. in gläsernen Gefässen bestätigt worden.[1])

Man sollte erwarten, dass, wenn bei bestimmter Temperatur das auf den Wänden verdichtete Gas dieselben verlassen hat, von diesem Augenblick an eine unveränderliche Menge in dem unveränderlichen Raume sich befindet, und dass demgemäss der Spannungscoëfficient von da an constant sein müsse. Nun gibt Regnault zwar an, dass er fortwährend abnimmt, sodass er zwischen 0 und 98,12° gleich ist 0,003 825 1 und zwischen 0 und 310,31° zu dem Werth 0,003 789 3 herabsinkt, wobei Regnault noch die Erwartung ausspricht, dass da der mittlere Coëfficient schon so stark abnehme, der wahre noch in viel höherem Grade dies thun müsste. Diese Erwartung ist jedoch nicht richtig. Sucht man nach Regnault's Beobachtungen den wahren Coëfficienten, nicht den mittleren, so findet man von 98,12° an, bis zu welcher Temperatur die beiden Thermometer zusammengingen, einen unveränderlichen kleineren Coëfficienten. Dabei ist diese Constanz von α_p über 98,12° so vollkommen, dass in dem Gang dieser beiden Thermometer mehr Uebereinstimmung vorhanden ist, als bei irgend anderen von Regnault der Untersuchung unterworfenen.

Eine einfache Berechnung wird dies beweisen. Sei t die Temperatur, bis zu der die Thermometer zusammengingen, und ε_p der zwischen 0 und t für schweflige Säure angenommene Spannungscoëfficient, dann ist:

$$\frac{P_t - P_0}{P_0} = \varepsilon_p t. \tag{1}$$

Zeigt das Thermometer mit schwefliger Säure eine Spannung P', so wird die zugehörige Temperatur t' berechnet aus:

$$\frac{P' - P_0}{P_0 \varepsilon_p} = t'. \tag{2}$$

1) Dass der letzterwähnte Factor, die Vaporhäsion, die erwähnten Abweichungen hauptsächlich verursachte, dürfte wohl unzweifelhaft sein. Chappius (Wied. Ann. 8, p. 1; corrig. 671, 1879) findet, dass auf 1,6753 qm Glasoberfläche zwischen 0 und 180° sich 1,03 ccm oder auf 1 qmm Oberfläche 0,00059 ccm schwefliger Säure loslösen. Der Uebersetzer.

Da aber α_p der Spannungcoëfficient für alle oberhalb t liegende Temperaturen ist, so ist t' nicht die wahre Temperatur, sondern t_1, aus unserer obigen Gleichung berechnet nach:

$$\frac{P' - P_t}{P_0} = \alpha_p (t_1 - t).$$

Zieht man (1) von (2) ab, so findet man:

$$\frac{P' - P_t}{P_0} = \varepsilon_p (t' - t),$$

oder: $\varepsilon_p (t' - t) = \alpha_p (t_1 - t)$, oder:

(3) $$\frac{\alpha_p}{\varepsilon_p} = \frac{t' - t}{t_1 - t}.$$

In dieser Gleichung stellen t' und t_1 die beiden Temperaturen dar, die das Thermometer mit schwefliger Säure und mit Luft gleichzeitig aufweisen. Umgekehrt gestattet (3) für ein gefundenes α_p aus t' den Werth von t_1 zu berechnen. Nimmt man demnach $\alpha_p = 0{,}003\,772\,5$, so findet man aus (3) die Temperaturen für das Thermometer mit schwefliger Säure in folgender Tabelle unter *a*. Daneben stehen die Temperaturen des Lufthermometers unter *b*, die Differenzen unter *c*.

a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
98,12°	98,12°	0	257,10°	257,17°	−0,07
102,44	102,45	−0,01	299,94	299,90	+0,04
185,39	185,42	−0,03	310,31	310,31	0

Die Differenzen sind kleiner, als irgend wo anders bei Regnault, grade als wenn er bei der überraschenden Abweichung der beiden Thermometer schärfer beobachtet hätte, als da, wo die Uebereinstimmung eine bessere war. Noch eine zweite Beobachtungsreihe von Regnault gestattet uns eine ähnliche Untersuchung, nämlich die, bei der der Gang eines mit schwefliger Säure unter geringerem Druck gefüllten Thermometers mit dem Normalthermometer verglichen wird. Nach unserer Formel:

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\} \alpha$$

ist (wir kommen gleich darauf zurück) bei geringerer Dichte auch der Werth von α_p kleiner.

Regnault fand Uebereinstimmung bis zu 97,56°, wenn er für ε_p den Werth 0,003 794 annahm. Bei der gleichen Behandlungsweise dieser Reihe wie oben, und bei der Annahme, dass α_p gleich 0,003 743 8, erhalten wir die folgende Tabelle mit derselben Bezeichnung wie oben.

a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
97,56°	97,56°	0	229,38°	229,38°	0
137,30	137,24	0,06	260,89	260,84	0,05
195,50	195,42	0,08	320,67	320,68	−0,01
228,31	228,16	0,15			

Auch diese Unterschiede sind geringer, als bei anderen Thermometern, wo Regnault selbst auf Uebereinstimmung des Ganges schliesst. Es ergibt sich, unserer Erklärung entsprechend, für beide Thermometer dieselbe Temperatur, bei der α_p beginnt, und für beide die gleiche Differenz von ε_p und α_p. Bei der ersten Reihe ist diese Differenz = 000 052, bei der zweiten 0,000 050 2. Die Bedeutung der Gleichheit dieser Differenzen ist aus folgendem ersichtlich.

Sei P_1 die Spannung in dem Apparat in dem Moment, wo α_p beginnt, somit bei der Temperatur t, und P_t die Spannung, die vorhanden war, solange durch die Erwärmung von 0 bis t noch kein weiteres Gas hinzugekommen war, so ist:

$$\frac{P_1 - P_0}{P_0} = \varepsilon_p \, t,$$

und:

$$\frac{P_t - P_0}{P_0} = \alpha_p \, t,$$

oder:

$$\frac{P_1 - P_t}{P_0} = (\varepsilon_p - \alpha_p) \, t.$$

Die zweite Seite der letzten Gleichung ist für beide Thermometer gleich gross, also auch die erste. Diese Gleichheit der ersten Seiten bedeutet aber, dass die Menge, die in beiden Thermometern zwischen 0 und t^0 hinzukam, der ursprünglichen Menge proportional ist.

Auf den zuletzt behandelten Gegenstand bin ich ausführlicher eingegangen, einmal, um auf die selbst bei der Anerken-

nung unserer Theorie noch zu erklärenden Abweichungen aufmerksam zu machen, um beim Feststellen des Werthes für den Spannungscoëfficienten zur Vorsicht zu mahnen. So würde man für schweflige Säure, wenn man sich mit der Untersuchung bis zu 100° begnügt hätte, einen zu grossen Spannungscoëfficienten gefunden haben. Auch deshalb noch, weil ich in dieser beim ersten Blick unserer Theorie widersprechenden Erscheinung eine überraschende Bestätigung der Richtigkeit meiner Erwartungen zu sehen glaubte. Zum wenigsten ist es der Constanz von α_p allein, so wie sie aus unserer Formel folgt, zu verdanken, dass ich, a priori überzeugt, dieselbe gefunden habe.

Eine zweite wichtige Folgerung aus:

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\} \alpha$$

ist die Abhängigkeit von α_p von der Dichte. Für jeden Körper ist $\alpha_p > \alpha$, und dieser Unterschied ist um so grösser, je grösser a, aber auch je grösser p_0 oder die Dichte.

Wie wir weiter unten sehen werden, dürfen wir beim Wasserstoff a als unmerkbar klein annehmen; sodass für dieses Gas α_p gleich α gesetzt werden kann. Darin haben wir ein Mittel zur Bestimmung von α. Die Untersuchungen von Regnault und Magnus über den Spannungscoëfficienten von Wasserstoff stimmen nicht vollständig überein; aber der Werth 0,003 66 für α dürfte kaum vom wahren Werth abweichen. Die Richtigkeit der Voraussetzung, beim Wasserstoff a gleich 0 zu setzen, können wir an einer Reihe von Beobachtungen von Regnault, die die Bestimmung von α_p bei verschiedenen Dichten zum Ziel hatten, prüfen. Ist a gleich 0, so muss α_p für jede Dichte gleich sein. Regnault[1]) kam denn auch zu dem Schluss, dass bei 1 bis 4 Atmosphären ursprünglicher Spannung kein Unterschied in den Werthen von α_p zu merken war. Und zwar war dies bei keinem anderen untersuchten Gas der Fall.

Eine ähnliche Untersuchung von Regnault für Kohlensäure zeigt deutlich, dass a für diese einen sehr merklichen

1) Regnault, Mém. de l'Acad. **21.** p. 116. 1847.

Werth hat. Handelt es sich um eine genaue Bestimmung von a, so muss die Gleichung:

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\} \alpha$$

gleichzeitig mit:

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,(1 + \alpha t)$$

betrachtet werden.

Dann müsste jedoch auch b bekannt sein. Indessen lassen selbst die Versuche von Regnault eine genaue Bestimmung nicht zu. Und solange noch bei derselben Dichte solche Unterschiede vorkommen, wie z. B. für Kohlensäure bei einer Atmosphäre: $\alpha_p = 0{,}003\,685\,6$ [1]) und $\alpha_p = 0{,}003\,695$ [2]), dürfen wir auf keine Uebereinstimmung hoffen.

Da es sich also nur um einen Näherungswerth handeln kann, können wir für α_p, bei nicht zu grosser Verdichtung, hinreichend genau schreiben:

$$\alpha_p = \{1 + a p_0\}\, \alpha,$$

eine Gleichung, die die Proportionalität der Zunahme des Spannungscoëfficienten mit der Dichte ausspricht. Eine genauere Bestimmung von a gibt die Gleichung in der folgenden Form:

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{a p_0}{p_0^2 v_0^2}\right\} \alpha.$$

Aus den Untersuchungen von Regnault, ob Kohlensäure dem Boyle'schen Gesetz folgt, wissen wir beispielsweise, um wie viel das Product von p_0 und v_0 bei höherem Druck kleiner wird.

Nehmen wir zur Einheit des Drucks 1 m Quecksilber, und als Volumeneinheit 1 kg unter diesem Druck bei 0^0, so erhalten wir mit Hülfe des für die in der ersten Columne gegebenen Drucke in Metern Quecksilber gültigen α_p die folgenden Werthe von a:

---

1) Mem. de l'Acad. **21.** p. 112. 1847.
2) Mem. de l'Acad. **21.** p. 182. 1847.

bei 0,758 $a = 0{,}0099$, $a = 0{,}0125$
„ 0,901 $a = 0{,}0103$ $a = 0{,}0125$
„ 1,742 $a = 0{,}013$
„ 3,589 $a = 0{,}015$

Für die grossen Unterschiede dieser Werthe weiss ich keinen Grund. Auch Regnault begnügt sich einfach mit der Angabe der Resultate, was bei wenigen seiner Versuche der Fall ist. Aus den weiter unten folgenden Untersuchungen wird erhellen, dass, im Falle wir a bei den festgesetzten Einheiten zu 0,0115 annehmen, das ganze Verhalten der Kohlensäure erklärlich ist. Diese Zahl bedeutet, dass bei Kohlensäure bei 0^0 und unter 1 m Druck die Kraft, mit der die Grenzschicht nach innen gezogen wird, einem Quecksilberdruck von 0,0115 m gleich kommt.

Auch die beiden früher gefundenen Werthe von α_p bei schwefliger Säure von verschiedener Dichte, 0,003 772 5 bei 0,7515 m Druck und 0,003 743 4 bei 0,5887 m Druck, gestatten uns die Richtigkeit der für α_p gegebenen Formel zu prüfen. Den Näherungswerth für a bei schwefliger Säure finden wir aus dem ersten Werthe gleich 0,040, aus dem zweiten gleich 0,039. Freilich haben wir hier erst die Werthe für schweflige Säure von möglichen Fehlern befreit und konnten daher für a eine ziemliche Uebereinstimmung erwarten.

Die Untersuchung über die Grösse von a bei Luft veranlasst zu folgenden Bemerkungen.

Mit Hülfe des Spannungscoëfficienten, den Regnault[1]) für Drucke oberhalb einer Atmosphäre gibt, findet man die folgenden Werthe von a:

Druck	Spannungscoëfficient	a
3,655	0,003 709 1	0,0037
2,144	0,003 689 4	0,0038
1,692	0,003 680	0,0033
1,678	0,003 676	0,0025
0,76	0,003 665	0,0017

Nur die drei ersten befriedigen, während die beiden letzten stark abweichen. Man braucht jedoch nur den vierten Span-

1) Regnault, Mem. de l'Acad. 21. p. 110. 1847.

nungscoëfficienten gleich 0,003 678 6 anzunehmen, um a wieder gleich 0,0033 zu erhalten. Bei dem Druck von 1,678 m theilt Regnault auch nur zwei Beobachtungen mit, wovon die eine 0,003 673 4, während die andere den von mir gewählten Werth α_p gibt. Man sieht, was wohl vielfach, besonders bei niedrigen Drucken, stattfindet, dass Regnault's Angaben in der sechsten Decimale stark differiren, und solange man durch kleine Aenderungen in dieser Decimale die Werthe für a übereinstimmend erhalten kann, können eben diese Angaben gegen unsere Formel keine Beweiskraft besitzen. Später werden wir für a den Werth 0,0037 finden.

Regnault selbst schenkt den Zahlen für Spannungscoëfficienten unterhalb einer Atmosphäre, die bis 0,003 648 2 heruntergehen, wenig Vertrauen. Nimmt er doch selbst als Grenzwerth für α_p bei stets abnehmender Dichte den Werth 0,003 666 an. Es enthält auch die Versuchsreihe, aus der Regnault den Werth 0,003 648 2 nimmt, unter anderen die Zahl 0,003 663 9.

b) Die Zusammendrückbarkeit der Gase.

Bis jetzt war v constant. Wir lassen nunmehr t unverändert und untersuchen, ob die aus der Formel:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t)$$

sich ergebende Beziehung zwischen v und p durch die Beobachtung bestätigt wird. Zu dem Ende nehmen wir die von Regnault in seinen Untersuchungen über das Boyle'sche Gesetz gefundenen Resultate zu Hülfe.

Zunächst atmosphärische Luft:

Wie Regnault seine Versuche anstellte, ist bekannt. Er beabsichtigte den Quotienten $p_1 v_1 / p_0 v_0$ bei verschiedenen anfänglichen Drucken für den Fall, dass das Volumen ungefähr auf die Hälfte reducirt wurde, zu bestimmen. Aus den Resultaten lässt sich kaum ein bestimmtes Gesetz herausfinden. Daher begnügte sich Regnault mit einer empirischen Formel, die gleichwol besonders bei hohen Drucken die Beobachtungen nicht vollständig wiedergibt. Diese Formel hat die Form:

$$pv = 1 - A\left(\frac{1-v}{v}\right) + B\left(\frac{1-v}{v}\right)^2,$$

oder:

$$pv = (1 + A + B) - \frac{A + 2B}{v} + \frac{B}{v^2}.$$

Wenn wir, wie Regnault, einen Meter Quecksilberdruck als Einheit des Drucks und das Volumen unter diesem Druck bei 0^0 als Einheit des Volumens annehmen, so können wir unsere Formel schreiben:

$$pv = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} + bp.$$

Bei kleineren Drucken, wo man ohne grossen Fehler p durch $1/v$ ersetzen kann, fällt also die empirische Formel von Regnault ganz mit der unsrigen zusammen. Dann wird uns auch der Werth von $A + 2B$ einen Näherungswerth für $(a - b)$ abgeben können. Dieser Werth ist ungefähr 0,0011. Mittelst des früher für a angenommenen 0,0037, wird nun $b = 0{,}0026$. Entspräche Regnault's empirische Formel ganz den Beobachtungen, so müsste seinem B das Product von a und b sehr nahe gleich sein. Dieses ist 0,000 019 4, während unser Product nur die Hälfte beträgt. Unsere Formel lässt also eine höhere Zusammendrückbarkeit erkennen, als die Regnault's. Indessen wenn man auf die höchsten von ihm beobachteten Drucke seine eigene Formel anwendet, so findet man auch wirklich, dass die Zusammendrückbarkeit von Luft eine grössere ist.

Schon früher haben wir für Wasserstoff aus der Unabhängigkeit von α_p von der Dichte auf den sehr kleinen Werth von d geschlossen. Regnault's Untersuchung über die Compressibilität bei constanter Temperatur bestätigt das vollkommen. Somit nimmt unsere Formel für Wasserstoff die einfachere Gestalt an:

$$p(v - b) = (1 - b)(1 + \alpha t),$$

oder:

$$pv = (1 - b)(1 + \alpha t) + bp,$$

und:

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = \frac{(1 - b)(1 + \alpha t) + bp}{(1 - b)(1 + \alpha t) + bp_1}.$$

Ist p_1 der höhere Druck, so ist der Nenner grösser als der Zähler, und demnach $p_1 v_1$ grösser als pv.

Regnault[1]) gibt für $p = 2{,}211$ und $p_1 = 4{,}431$ bei einer Temperatur von 4,4 Grad:

$$\frac{p\,v}{p_1\,v_1} = 0{,}998\,584.$$

Hieraus folgt für b 0,000 65. Für $p_2 = 10{,}715$ m wird:

$$\frac{p\,v}{p_2\,v_2} = 0{,}994\,676,$$

und hieraus für b ebenfalls 0,000 65. Für alle Versuche von Regnault mit Wasserstoff den für b berechneten Werth anzugeben, hat wenig Zweck, da seine Beobachtungen sehr oft nicht miteinander übereinstimmen. So findet man durch Combination von Nr. 24 und 25 bei den Drucken 9,176 und 18,490 für das Verhältniss $p\,v/p_1\,v_1$ den Werth 0,992 933, und durch Combination von Nr. 31 und 32 bei ungefähr denselben Drucken den Werth 0,993 618.

Der eine Werth gibt für b 0,000 77, der andere 0,000 65. Die extremsten Werthe von b sind 0,0005 und 0,0008. Der Mittelwerth einer grossen Anzahl seiner Beobachtungen ist 0,000 69.

Unser Resultat besagt also, dass die Molecüle eines Volumens Wasserstoff bei 0° unter dem Druck von 1 m Quecksilber nur 0,00065/4 des Gesammtvolumens einnehmen. Für Luft fanden wir $b = 0{,}0026$, also sind die Luftmolecüle nahe viermal so gross als die des Wasserstoffs. Vielleicht hat man für diese letzteren einen kleineren Werth erwartet. Berücksichtigen wir nämlich, dass die Sauerstoffmolecüle 16, die Stickstoffmolecüle 14mal mehr wiegen als die des Wasserstoffs, dann wird man geneigt sein, auch dies Verhältniss für die Volumina in Anspruch zu nehmen. Man bedenke aber, dass das hier berechnete Volumen nicht mit dem von den im Molecül vorhandenen Atomen eingenommenen identisch ist. Das Molecül ist nämlich wieder ein aus Materie und leeren Räumen bestehendes Aggregat. Wollten wir aus diesen beiden Beispielen einen allgemeinen Schluss ziehen, so würden wir sagen, das Molecularvolumen ist der Quadratwurzel aus dem Gewicht pro-

1) Regnault, Mem. de l'Acad. **21.** p. 344. 1847.

portional. Hiermit verträgt sich das für die Kohlensäure gefundene Resultat sehr gut.[1])

Das für Wasserstoff gefundene Resultat zeigt uns, wie willkürlich im Allgemeinen die herrschende Vorstellung von Idealgasen ist. Es sollen dies Gase sein, die dem Gesetz von Boyle und Gay-Lussac folgen. Aber hier sehen wir, dass das vollkommenste Gas, bei dem keine nennenswerthe Anziehung stattfindet, nothwendig von diesem Gesetz abweichen muss. Die Vorstellung von Idealgasen würde also, um verwirklicht werden zu können, einen Körper erfordern, der der einzigen wesentlichen Eigenschaft der Materie, der räumlichen Ausdehnung entbehrte. Ja, hätte man einen Stoff, der innerhalb bestimmter Dichtigkeitsgrenzen dem Gesetz von Boyle folgte, so würde dies seinen Grund darin haben, dass a und b nur sehr wenig verschiedene Werthe besitzen. Es würden dann sogenannte Idealgase diejenigen sein, bei denen die Constante des Molecularvolumens der specifischen Anziehung gleich wäre. Eine Definition, der niemand eine gewisse Willkür absprechen kann. Regnault hat daher auch Recht bei dieser Abweichung des Wasserstoffs etwas ironisch zuzufügen, dass, wollte man das Boyle'sche Gesetz zum Criterium von vollkommenen oder nicht vollkommenen Gasen machen, Wasserstoff ein „gaz plusque parfait" sein müsste.

Ein gleiche Untersuchung mit Kohlensäure giebt als Differenz von a und b den Werth 0,0085. Als wahrscheinlichen Werth von a haben wir 0,0115 und für b 0,03. Somit wird für Kohlensäure die Formel:

$$\left(p + \frac{0{,}011\,5}{v^2}\right)(v - 0{,}003) = 1{,}008\,46\,(1 + \alpha t).$$

Diese Formel gibt die Compressibilität viel besser wieder, als die empirische von Regnault. Aus den vielen Versuchen, an denen wir sie prüfen können, wähle ich die 9. Reihe, zugleich als Beispiel, wie am bequemsten unsere Formel verificirt wird.

---

1) Die später gefundenen Zahlen für andere Körper bestätigen dies aber nicht. Somit wird wohl die Voraussetzung, dass das Molecularvolumen mit der Summe der Atomvolumen nahe zusammenhängt, mehr Wahrscheinlichkeit haben.

Bei dieser Reihe war der ursprüngliche Druck ungefähr 8,4 m; während das Volumen bei einigen Versuchen bis zur Hälfte, bei anderen bis auf den 1/2,87 Theil gebracht wurde. Der ursprüngliche Druck 8,4 m entspricht nach unsrer Formel dem Volumen $\frac{1}{9}$. Oder genauer zu dem Volumen $\frac{1}{9}$ gehört ein Druck von 8,509 m. Also nach folgender Tabelle:

	Vol.	Berechneter Druck	V. P.
(1)	$\frac{1}{9}$	8,509	$\frac{8,508}{9}$
(2)	$\frac{1}{18}$	15,694	$\frac{15,694}{9 \times 2}$
(3)	$\frac{1}{9 \times 2,87}$	20,905	$\frac{20,905}{9 \times 2,87}$

	Ber. Verhältniss	Beob. Verhältniss
$\frac{(1)}{(2)}$	1,0844	1,0845
$\frac{(1)}{(3)}$	1,1673	1,1694 1,1666

Mit $b = 0{,}003$ geben die verschiedenen Reihen von Regnault folgende Näherungswerthe von $a.10^4$:

127, 114, 115, 107, 120, 113, 116, 111, 116.

Mit Ausschluss des ersten, der bei dem niedrigsten Druck gefunden und daher am unsichersten ist, findet man für a den Werth 0,0114.

c) Der Ausdehnungscoëfficient.

Die zwei Aenderungen, denen wir bis jetzt ein Gas unterwarfen, dienten nur zur Berechnung von a und b. An den übrigen noch zulässigen Aenderungen haben wir eine Controlle für die Genauigkeit der bestimmten Werthe.

Am nächsten liegt wohl noch die Aenderung durch Erwärmung bei constantem Drucke, und diese ist auch am häufigsten untersucht.

Nennen wir für diesen Fall $(v_t - v_0)/v_0 t = \alpha_v$ den Ausdehnungscoëfficienten. Die Bestimmung von v_t gibt die folgende Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v_t^2}\right)(v_t - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) \ldots (E)$$

und von v_0:

$$\left(p + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = (1 + a)(1 - b)\ldots(E_1).$$

Durch Elimitation von p erhalten wir v als Function von t.

Die allgemeine Formel ist wenig einfach. Für Wasserstoff wird:

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{b}{v_0}\right)\alpha.$$

Hier ist α_v unabhängig von t, aber abhängig von der Dichte. Somit wird auch hier die Ausdehnung bei constantem Druck ein einfaches Temperaturmass abgeben, was bei anderen Gasen nicht der Fall sein wird. Ferner erhellt, ebenfalls im Gegensatz zu andern Gasen, dass für Wasserstoff $\alpha_v < \alpha_p$ ist. Doch ist der Unterschied zwischen α_v und α_p bei nicht sehr hohem Druck zu gering, um experimentell genau nachgewiesen werden zu können.

Wir wollen ferner zusehen, ob unsere früher gefundenen Constanten mit den von Regnault[1]) bei verschiedener Dichte für α_v bestimmten Werthen für Luft übereinstimmen. Die Methode, die Regnault für Drucke von 3,8473 bis 14,4145 m zur Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten anwendet, dürfen wir wohl als bekannt voraussetzen. Kennt man in Gleichung (E) p und v_t, so erhält man aus jeder seiner Beobachtungen eine Beziehung zwischen a und b. v_t wird durch Multiplication von dem aus (E_1) gefundenen v_0 mit dem durch die Beobachtung bestimmten $(1 + \alpha_v t)$ berechnet.

Der Einfachheit halber habe ich die von Regnault aus seiner Formel berechneten und direct beobachteten Werthe von v_0 benutzt. Nimmt man b dann wieder zu 0,0026 an, so geben die Werthe von α_v in der folgenden Tabelle die nebenstehenden Zahlen für a:

$\alpha_v \cdot 10^7$	$a \cdot 10^5$	Druck
37242	367	3,857
37668	358	6,554
37825	375	10,429
37826	390	10,578
38012	385	11,640
37974	414	12,972
38422	352	14,414

1) Regnault, Mem. de l'Acad. **26.** p. 571. 1849.

Schliesst man den Werth $a = 0{,}00414$ aus, der aus einem offenbar unrichtigen Werth von α_v resultirt, so erhält man für $a = 0{,}0037$.

Weitere Werthe von Regnault[1]) für α_v will ich in etwas anderer Weise behandeln, um dabei zu zeigen, welche Form bei nicht sehr hohen Drucken die Gleichungen zur Controle der Werthe von a und b annehmen. Setzt man $v_t = vx$, so leitet man leicht aus den Formeln (E) und (E_1) die folgende ab:

$$\frac{x-1}{t}\left\{1-\frac{a}{(1+a)(1-b)}\frac{1}{v}\frac{x+1}{x}+\frac{b}{v-b}+\frac{ab}{(1+a)(1-b)v^2}\frac{x+1}{x^2}\right\}=\alpha,$$

oder:

$$(E_2)\quad \frac{a}{(1+a)(1-b)}\frac{1}{v}\frac{x+1}{x}-\frac{b}{v-b}-\frac{ab}{(1+a)(1-b)v^2}\frac{x+1}{x^2}=\frac{x-(1+\alpha t)}{x-1}.$$

Nach Regnault ist:

Druck	α_v
0,760	0,003 670 6
2,525	0,003 694 4
2,620	0,003 696 4

Mit Hülfe dieser Werthe gelangen wir zu folgenden Näherungsgleichungen, in denen das Product ab vernachlässigt, $(x+1)/x$ gleich 1,73 und $v = 1/p$ gesetzt ist, lauter Vereinfachungen von sehr geringem Einfluss.

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)}2{,}62\times 1{,}73-\frac{b}{(1+a)(1-b)}2{,}62=0{,}0098,$$

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)}2{,}525\times 1{,}73-\frac{b}{(1+a)(1-b)}2{,}525=0{,}0093,$$

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)}0{,}76\times 1{,}73-\frac{b}{(1+a)(1-b)}0{,}76=0{,}0029,$$

oder näherungsweise:

$$1{,}73\,a-b=0{,}00374$$
$$1{,}73\,a-b=0{,}00369$$
$$1{,}73\,a-b=0{,}00381$$

und da aus den Untersuchungen über das Boyle'sche Gesetz $a-b=0{,}0011$ folgte,

$$a=0{,}0036$$
$$a=0{,}00355$$
$$a=0{,}0037.$$

1) Regnault, Mem. de l'Acad. **21.** p. 115. 1847.

Aus der obigen Form von (E_2) erhellt auch, dass die Gase, bei denen $1{,}73\,a$ gleich b ist, bei nicht sehr hohen Drucken α zum Ausdehnungscoëfficienten für die Erwärmung von 0 bis 100° haben; für $1{,}73\ a < b$ wird auch $\alpha_v < \alpha$. Es ist dies ein weiterer Beweis von der Willkür der über Idealgase herrschenden Ansicht, dass dieselben an der Gleichheit von α_v mit α zu erkennen seien. Oft findet man die Behauptung ausgesprochen, vielleicht weil es zuweilen so beobachtet wird, dass α_v immer grösser als α_p sein muss. Aber die folgende Gleichung zeigt, dass das Umgekehrte sehr wohl möglich ist und dass bei Luft fast vollständige Gleichheit zwischen den beiden Grössen herrscht.

Durch passende Verbindung von (E) und (E_2) mit Berücksichtigung der Werthe von α_v und α_p findet man im Allgemeinen:

$$v_0\,(\alpha_v - \alpha_p) = \frac{a\,\alpha_v}{p_0\,v_0\,(1+\alpha_v\,t)}\left\{1 - \frac{b}{v_0}\,\frac{2+\alpha_v\,t}{1+\alpha_v\,t}\right\} - b\,\alpha_p.$$

Dies wird näherungsweise für nicht zu hohe Drucke:

$$v_0\,(\alpha_v - \alpha_p) = a\,\frac{\alpha_v}{1+\alpha_v\,t} - b\,\alpha_p.$$

Für $a/(1+\alpha t) < b$ wird auch $\alpha_v < \alpha_p$. Für Luft bei $t = 100°$ ist fast Gleichheit zwischen $a/(1+at)$ und b und daher auch zwischen α_v und α_p. Nämlich 0,0037/1,366 ist fast 0,0027, somit wenig grösser als b. Folgende Zahlen mögen zum Beweise dienen.

Druck	α_p	Druck	α_v	Druck	α_p	Druck	α_v
0,76	3665	0,76	3670	—	—	2,525	3694
1,678	3676	—	—	—	—	2,62	3696
1,692	3680	—	—	3,655	3709	—	—
2,144	3689	—	—	—	—	3,857	3724

Man wird wohl aus diesen Zahlen auf die Gleichheit von α_p und α_v bei 100° und gleichen Drucken schliessen dürfen. Da wir aber wissen, dass α_p von der Temperatur unabhängig ist, erhellt zugleich aus obenstehender Gleichung für $(\alpha_v - \alpha_p)$, dass α_v eine mit wachsendem t abnehmende Temperaturfunction sein muss. So wird man nicht, wie dies Regnault thut, etwa ausführbare Luftthermometer mit constantem Druck, die

verschiedene Gase enthalten, als vergleichbare Thermometer ansehen können.

Eine ähnliche Untersuchung habe ich für Kohlensäure mit Hülfe einer Reihe von Beobachtungen von Regnault über α_v bei sehr verschiedenen Drucken angestellt. Hiernach scheint der Werth von $a = 0{,}0115$ und somit von $b = 0{,}003$ der wahrscheinlichere zu sein.

Neuerdings hat Andrews[1]) Untersuchungen über Kohlensäure bei sehr verschiedenen Drucken, Temperaturen und Volumen veröffentlicht, die besser denn irgend andere zur Prüfung unserer Formel geeignet sind. Bemerken wir hier noch, dass für Kohlensäure die Differenz α_v und α_p bedeutend ist und mit dem Druck zunimmt, wie die Ungleichheit $a/(1+\alpha t) < b$ erwarten lässt.

d) Versuche von Andrews.

In den Beobachtungen von Andrews wird Volumen und Temperatur direct bestimmt, hingegen wird der Druck durch das Comprimiren oder besser durch das Volumen einer abgeschlossenen Luftmenge gemessen. Um genau den Druck bestimmen zu können, müsste man eigentlich die gegebene Formel für Luft in Anwendung bringen, deren Constanten wahrscheinlich noch eine schärfere Bestimmung verlangen, als ich bis jetzt habe geben können. Daher sind auch die folgenden Reihen berechneter Werthe nicht als vollkommen genau zu erachten. Den Druck der Luft habe ich nicht für jeden Versuch aus meiner Formel berechnet, sondern mich mit einer Correction begnügt, welche ungefähr zwischen dem Werth aus meiner Formel und dem aus der empirischen von Regnault die Mitte hält. Es kann dies den Gang im Allgemeinen nur sehr wenig beeinflussen.

Die Untersuchungen von Andrews erstrecken sich auf Drucke bis zu 110 Atmosphären und werden dabei Dichten, die 500mal grösser sind, als die bei 1 Atmosphäre, beobachtet. Es war nicht ohne Bedenken, für diese Untersuchungen

1) Pogg. Ann. Ergsbd. 5, p. 61. 1871.

die Werthe der Constanten für Kohlensäure aus den Untersuchungen von Regnault, die doch nur bis höchstens 27 Atmosphären gehen, anzuwenden. Indessen das Resultat ist so befriedigender Natur, dass ich es für besser hielt, dies mitzutheilen, als aus den Andrews'schen Versuchen die wahrscheinlichsten Werthe für a und b erst zu suchen. Andrews hat für Volumen und Druck andere Einheiten gewählt, wie Regnault, und wohl gebräuchlichere. Wir nehmen auch als Volumeneinheit das Volumen der Kohlensäure bei 0° unter dem Druck von 1 Atmosphäre an, und diesen Druck als Einheit des Drucks. Unsere Constanten ändern sich dadurch folgendermassen. Das Volumen ist bei diesem Druck ungefähr 1/0,76 mal so gross, als bei 1 m Druck. Da der moleculare Druck, der zum äusseren hinzukommt, dem Quadrat der Dichte proportional ist, so ist derselbe nunmehr $0{,}0115 \times 0{,}76^2$ Meter oder $0{,}0115 \times 0{,}76$ Atmosphäre der neuen Druckeinheit. Aber auch b wird sich ändern. Nach der oben festgestellten Bedeutung von b ist nämlich der durch die Molecüle einer bestimmten Gewichtsmenge Kohlensäure eingenommene Raum der 0,003/4 Theil des scheinbaren Volumens. Drücken wir letzteres Volumen in 1/0,76 mal so grossen Einheiten aus, so wird der neue Werth für b gleich $0{,}003 \times 0{,}76$. Somit wird bei diesen Einheiten unsere Formel für Kohlensäure:

$$\left(p + \frac{0{,}00874}{v^2}\right)(v - 0{,}0023) = 1{,}00646\,(1 + \alpha t).$$

Es lassen die Angaben von Andrews v ganz genau berechnen. Andrews gibt stets an, welchen Theil der Kohlensäure von dem Volumen, das sie bei derselben Temperatur unter der Einheit des Druckes einnehmen würde, wirklich einnahm. Für a habe ich den Werth 0,00874 als ganz genau angenommen und daraus a/v^2 berechnet. Diese Grösse gibt dann in Atmosphären an, wie viel durch die Attraction dem durch die Wärmebewegung verursachten Druck hinzugefügt wird. Dazu der äussere Druck, berechnet aus dem Volumen der Luft in dem Manometer, giebt den Werth von $v - b$ und, da v bekannt ist, den von b. Bei Temperaturen unter 30,9° wird die Kohlensäure leicht flüssig und haben daher einige Volume, als nicht homogene Gemenge von Gas und Flüssig-

keit, keine Bedeutung. Folgende Tabelle, die keiner näheren Erläuterung bedarf, gibt die für b gefundenen Werthe:

$t = 13{,}1^0$	$t = 21{,}5$	$t = 32{,}5$	$t = 35{,}5$
$v = 0{,}013764$	$v = 0{,}016044$	$v = 0{,}013038$	$v = 0{,}01367$
$b = 0{,}00242$	$b = 0{,}00241$	$b = 0{,}00251$	$b = 0{,}0025$
$v = 0{,}013036$	Gemisch von Gas	$v = 0{,}0079777$	$v = 0{,}012716$
$b = 0{,}00234$	und Flüssigkeit.	$b = 0{,}00254$	$b = 0{,}0025$
$v = 0{,}012933$		$v = 0{,}0071736$	$v = 0{,}01173$
$b = 0{,}00239$	”	$b = 0{,}00252$	$b = 0{,}0027$
Gemisch von Gas		$v = 0{,}006999$	$v = 0{,}0106$
und Flüssigkeit.	”	$b = 0{,}002513$	$b = 0{,}0025$
		$v = 0{,}006277$	$v = 0{,}00955$
”	”	$b = 0{,}00248$	$b = 0{,}00244$
	Flüssig		
”	$v = 0{,}002935$	$v = 0{,}0038415$	$v = 0{,}00837$
	$b = 0{,}001924$	$b = 0{,}002157$	$b = 0{,}00254$
	$v = 0{,}0024526$	$v = 0{,}003188$	$v = 0{,}007016$
”	$b = 0{,}001734$	$b = 0{,}00199$	$b = 0{,}0025$
	$v = 0{,}0024288$	$v = 0{,}00289$	$v = 0{,}00496$
”	$b = 0{,}001719$	$b = 0{,}00190$	$b = 0{,}00234$
Flüssig			
$v = 0{,}0022647$			$v = 0{,}00321$
$b = 0{,}001663$			$b = 0{,}0020$
$v = 0{,}0022234$			$v = 0{,}003026$
$b = 0{,}001643$			$b = 0{,}00195$
$v = 0{,}0021822$			$v = 0{,}00275$
$b = 0{,}001627$			$b = 0{,}00184$
$v = 0{,}0020937$			$v = 0{,}002629$
$b = 0{,}001585$			$b = 0{,}001798$
$v = 0{,}0020527$			
$b = 0{,}001565$			

Berücksichtigen wir, dass ein Fehler in a sich bei a/v^2 vielmal mehr merkbar macht, und somit auch bei b, und ferner, dass die Versuche von Andrews nicht ganz die wirklichen Vorgänge wiedergeben, da eine kleine Menge Luft anwesend war, so kann man die Uebereinstimmung wohl überraschend nennen. Bei den höchsten Drucken beträgt der Werth von a/v^2 weit über 1000 Atmosphären.

Die Werthe von b bei Volumen über 0,0046 können wir als gleich betrachten, wenigstens bei derselben Temperatur

Bei höheren Temperaturen ist dieser constante Werth von b etwas grösser; aber der nicht vollkommen genaue Werth von a, sowie andere Unvollkommenheiten, die sowohl der experimentellen, wie der theoretischen Untersuchung anhaften, lassen den Schluss, dass b mit der Temperatur zunimmt, sehr gewagt erscheinen. Dass bei Volumen kleiner als $0{,}0046 = 2b$ der Werth von b abnehmen muss, wussten wir a priori. Besonders wichtig ist das Resultat, dass bei verschiedenen Temperaturen stets zu einem kleineren Volumen ein kleinerer Werth von b gehört, sodass hierbei wenigstens der mögliche Einfluss der Temperatur ganz weggefallen ist. Somit ist die Veränderlichkeit von b, deren Gesetz wir noch nicht kennen, nicht willkürlich und bedeutungslos; sondern zu einem bestimmten Werthe von v gehört, abgesehen von der Temperatur, ein bestimmter Werth von b und zwar nach unserer vorhergehenden Untersuchung ein Werth, der von der Art der noch möglichen Bewegung ganz abhängig ist.

An einem Beispiele will ich die Brauchbarkeit der Formel mit den gewählten Constanten nachweisen, indem ich p direct berechne.

Andrews beobachtet bei 13,2° das Volumen der Kohlensäure auf 1/76,16 reducirt, und das Luftvolumen, das durch seine Spannung Gleichgewicht herstellen muss, bei 10,4° auf 1/47,3. Die Berechnung von p aus den Daten für Luft und für Kohlensäure, die selbstverständlich denselben Druck geben muss, geschieht in folgender Form:

Für Kohlensäure:

$$v = \frac{1 + 13{,}2 \times 0{,}00368}{76{,}16} = 0{,}013767$$

$$v - b = 0{,}01148$$

$$(1 + a)\,(1 - b)\,(1 + \alpha t) = 1{,}0552$$

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{1{,}0552}{0{,}01148} = 91{,}9 \text{ Atm.},$$

$$a / v^2 = 46 \text{ Atm.},$$

$$p = 45{,}9 \text{ Atm.}$$

Für Luft:

$$v = 0{,}0219,$$

$$v - b = 0{,}019926,$$

$$(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) = 1{,}040.$$

$$p + \frac{a}{v^2} = 52{,}2 \text{ Atm.}$$

$$a / v^2 = 6 \text{ Atm.}$$

$$p = 46{,}2 \text{ Atm.}$$

Sicher ist die Uebereinstimmung hinreichend, um den Werth der beiden Formeln zn beweisen.

Will man die hier entwickelte Theorie vielleicht für Gase gelten lassen, scheut sich aber, dieselbe auf Flüssigkeiten zu übertragen, indem dadurch der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit ganz fällt, während doch die oberflächliche Betrachtung keine verschiedeneren Aggregatzustände denken lässt, als eben den gasförmigen und flüssigen Zustand — diese Versuche von Andrews und die daraus für b berechneten Werthe beweisen, dass derartige Bedenken ruhig aufgegeben werden können. Bei einem Volumen zwischen 0,003 und 0,0025 befindet sich der Stoff bei 21,5° bestimmt im flüssigen Zustande und bei 35,5° ebenso bestimmt im gasförmigen. a und b haben beide Mal dieselben Werthe, und somit lässt sich unsere Formel auf beide Zustände anwenden.

* Aus den vorhergehenden Betrachtungen geht schon zur Genüge hervor, wie schwer es sein wird, experimentelle Untersuchungen über die Zusammendrückbarkeit von Gasen innerhalb weiter Druck- und Temperaturgrenzen mit solcher Genauigkeit anzustellen, dass die Resultate der Beobachtungen der gegebenen Zustandsgleichung einigermassen genau entsprechen. Sogar die Werthe von einem so gewissenhaften und geschickten Experimentator, wie Regnault, dessen Untersuchungen als classische bezeichnet werden können, mussten erst einer eingehenden Prüfung unterworfen werden, um brauchbare Resultate zu geben. Mit das hauptsächlichste Hinderniss für die genauere Verification bildet, wie schon oben (p. 80) bemerkt, die Art der Druckmessung, welche in den hierhergehörigen Fällen bis jetzt durch die Volumenverminderung einer abgeschlossenen Menge eines der sogenannten permanenten Gase, Luft, Stickstoff oder Wasserstoff unter Zugrundelegung des Mariotte'schen Gesetzes gemacht wurde. Die Zusammen-

drückbarkeit des Stickstoffs ist allerdings von Cailletet und Amagat[1]) durch directe Quecksilberdrucke untersucht worden, doch stimmen ihre Werthe nicht genügend mit einander überein, um eine für unsere Zwecke hinreichend genaue Druckmessung abgeben zu können. Andrews[2]) hat die oben besprochenen Untersuchungen über Kohlensäure später auch auf höhere Temperaturen ausgedehnt, doch ist die Uebereinstimmung derselben mit unserer Zustandsgleichung eine viel weniger gute zu nennen. Es kommt noch dazu, dass nicht genau ersichtlich ist, ob zur Druckmessung Wasserstoff oder Luft verwandt wurde, welche Gase zur Uebertragung auf wirkliche Quecksilberdrucke eine gerade entgegengesetzte Correction bedürfen.

Janssen[3]) hat mit dem Andrews'schen Apparat Stickoxydul untersucht und dabei in besonders sorgfältiger Weise die Daten des kritischen Punktes bestimmt. Aus denselben folgt in weiter unten zu erläuternder Weise $a = 0{,}00742$ und 0,00194, sodass also für dieses Gas die Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{0{,}00742}{v^2}\right)(v - b) = 1{,}00742\,(1 - b)(1 + \alpha t)$$

werden würde. Werden nun die Janssen'schen Beobachtungsresultate ganz in derselben Weise behandelt, wie oben die Andrews'schen, so berechnen sich aus p (in Atm.) und dem Volumen v die Werthe für b, wie sie die folgenden Tabellen wiedergeben.

25,15°			23,2°		
p	$10^5 v$	$10^5 b$	p	$10^5 v$	$10^5 b$
51,50	1383	189	45,11	1862	179
57,85	1056	189	47,85	1716	177
59,44	744	195	51,29	1539	178
62,30	403	188	55,70	1324	177
			57,40	1241	180

1) Cailletet, C. R. 88, p. 61. 1879; Amagat, C. R. 89, p. 437. 1879; Beibl. 3, p. 253 u. 4, p. 19. Vgl. Roth, Wied. Ann. 11, p. 1. 1880.

2) Andrews, Phil. Mag. (5) 1, p. 78. 1876; Beibl. 1, p. 21. 1877.

3) Janssen, Stickstoffoxydule in den vloeibaren en gasf. toestand. Inaug.-Dissert. p. 50. Leyden 1877; Beibl. 2, p. 136. 1878.

38,40°			43,8°		
p	$10^5 v$	$10^5 b$	p	$10^5 v$	$10^5 b$
55,34	1449	185	65,19	1154	85 NB.
70,86	869	102	73,15	910	193
73,49	785	195	80,80	684	197
75,13	711	196	84,37	555	197
76,72	647	196	90,03	402	190

Der mit NB. bezeichnete Werth darf wohl bei der zuerst ausgezeichneten Uebereinstimmung einer fehlerhaften Beobachtung oder Ausrechnung zugeschrieben werden, Für Kohlensäure und Aethylen geben die folgenden Tabellen eine Reihe von Werthen, die mit einem dem Andrews'schen ganz ähnlich construirten Apparat gefunden wurden.[1]) Es ist dabei keine Correction für das zur Druckmessung verwandte Luft- resp. Stickstoffvolumen berücksichtigt worden, ebenso wenig wie bei den oben berechneten Werthen von Janssen für Stickoxydul. Die Bezeichnungen sind dieselben. Für Aethylen ist später vom Verfasser selbst[2]) (vergl. weiter unten p. 100) ebenfalls aus dem kritischen Druck (58 Atm.) und der kritischen Temperatur (9,3°) $a = 0{,}00786$ und $b = 0{,}00224$ bestimmt worden und ist dieser Werth von a der Berechnung zu Grunde gelegt.

Kohlensäure.

49,5°		
p	$10^5 v$	$10^5 b$
20	5442	263
30	3405	240
40	2443	268
50	1846	287
60	1419	268
70	1248	290
80	881	264
	Mittel	269

1) Roth, Wied. Ann. 11, p. 1. 1880.
2) van der Waals.

99,6°			183,8°	
p	$10^5 v$	$10^5 b$	$10^5 v$	$10^5 b$
20	6535	306	8199	297
25	5146	294	6519	297
30	4194	267	5410	296
35	3544	271	4603	290
40	3072	284	3999	297
45	2723	300	3528	293
50	2415	302	3185	293
55	2176	305	2890	318
60	1950	300	2629	293
65	1752	283	2377	285
70	1601	281	2167	267
75			2008	266
80		Mittel 290	1873	269
85			1756	271
				Mittel 288

Aethylen.

18°			50,2°		
p	$10^5 v$	$10^4 b$	p	$10^5 v$	$10^4 b$
15,63	6400	26	17,50	6400	25
16,50	6000	24	18,53	6000	25
18,15	5400	24	20,35	5400	23
19,40	5000	24	21,85	5000	23
21,75	4400	25	24,60	4400	24
23,75	4000	25	26,85	4000	25
27,05	3400	21	30,80	3400	21
29,65	3000	21	34,40	3000	23
32,90	2665	23	42,15	2368	25
39,20	2132	24	53,15	1776	25
48,50	1599	25			

99,6°			182,8°		
p	$10^5 v$	$10^4 b$	p	$10^5 v$	$10^5 b$
20,50	6400	26	25,70	6400	29
21,65	6000	24	27,50	6000	32?
24,00	5400	23	30,15	5400	28
25,85	5000	26	32,55	5000	28
28,80	4400	22	37,00	4400	29
32,50	4000	32?	40,20	4000	26
36,90	3400	23	47,45	3334	26
41,40	3000	25	52,80	3000	27
57,75	2050	25	62,05	2508	26

Beinahe überall zeigt sich mit steigender Temperatur eine Zunahme von b, doch sind wohl noch genauere Untersuchungen nöthig, um ein entscheidendes Urtheil hierüber fällen zu können.

e) Kritische Temperatur.

Unwillkürlich drängt sich uns die Frage auf: Wie kommt es, dass unter 30,9 Grad einige Volume unmöglich zu sein scheinen, während doch oberhalb derselben Temperatur alle Volume gleich möglich waren? Die folgenden Betrachtungen sollen diese Frage beantworten und zugleich die beste Anwendung unserer Formel geben.

Ueberblicken wir bei constantem t den Verlauf der durch

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)$$

dargestellten Curve, wobei v Abscisse und p Ordinate sein soll. Die Curve ist also eine Isotherme. Mit Vernachlässigung von a und b haben wir eine gleichseitige Hyperbel, die man denn auch bisher als Isotherme für sogenannte vollkommene Gase betrachtet hat. Jedoch bei Kohlensäure, sogar bei Luft und Wasserstoff sahen wir, dass man die Constanten nicht gleich 0 betrachten kann. Der wirkliche Verlauf dieser Curve ergibt zunächst eine bemerkenswerthe Eigenschaft dadurch, dass für gegebene p die Isotherme zur Berechnung von v eine Gleichung dritten Grades liefert. Eine derartige Gleichung hat bekanntlich eine oder drei Wurzeln. Infolge dessen schneiden Parallelen zur Volumenaxe die Isotherme entweder in einem oder in drei Punkten. Mit anderen Worten: Bei gegebenem Druck und Temperatur sind entweder drei Volume möglich oder nur eines. Das Resultat, dass bei gegebener Temperatur drei Volumen möglich sind, befremdet gewiss. Bei einigen t kennen wir den Körper im flüssigen und im gasförmigen Volumen; wem entspricht nun das dritte? Man denke ja nicht an das Volumen, das der Körper im festen Zustande einnimmt, der liegt ganz ausserhalb unserer Betrachtungen. Gleich werden wir sehen, dass das dritte Volumen grösser als das flüssige und kleiner als das gasförmige ist. Man braucht nur eine solche Isotherme, z. B. die von 13,1°, zu zeichnen, um über die Ver-

hältnisse klar zu werden (Taf. II Fig. 1). Nimmt man dann p gleich dem Druck des gesättigten Dampfes bei dieser Temperatur, oder gleich dem Druck, unter dem die Flüssigkeit steht, wenn sie zugleich mit ihrem Dampf sich in einem gegebenen Raum befindet, so erhellt, dass das dritte Volumen in dem Theile der Isotherme liegt, für den dp/dv positiv ist. Dies bedeutet wohl die theoretische Möglichkeit dieses Volumens, aber auch dass dann der Körper sich im labilen Gleichgewicht befindet. Stellen wir uns einen Augenblick dieses Volumen verwirklicht vor, so wird bei einer unendlich kleinen Verminderung desselben ein Zustand vorhanden sein, der nur einen geringeren als den wirklich vorhandenen Druck erfordert und folglich wird der Körper mit beschleunigter Bewegung das kleinere Flüssigkeitsvolumen einnehmen.

Habe ich hiermit, soweit mir bekannt ist, zum ersten Mal theoretisch die Existenz des dritten Volumens nachgewiesen, so bin ich doch nicht der Erste, der dieses dritte Volumen vermuthet hat. James Thomson[1]) hat schon den glücklichen Gedanken gehabt, aus dem durch den Versuch gelieferten Theil der Isotherme das Stück, welches zu nicht vorkommenden Volumen gehört, zu construiren und zwar ganz analog der aus meiner Formel resultirenden Curve.[2])

Um die Uebereinstimmung noch mehr ins Auge fallen zu lassen, habe ich neben Fig. 1, die unsere Isotherme wiedergibt, Fig. 2 u. 3 (Taf. II) aus Maxwell entnommen.[3])

Betrachten wir von einer Isotherme unter 30,9 Grad das Stück $HGCBA$. Der Versuch giebt Alles rechts von G und links von C. Nicht besonders glücklich war es von Maxwell, C und G durch eine Grade zu verbinden. Das Stück $GFEDC$ hat Thomson selbst daneben gezogen. Der Punkt E giebt dann die Grösse des dritten bei diesem Druck und dieser Temperatur möglichen Volumens an (die gewählte Isotherme ist die von 13,1°). Dann ist nach der vorhergehender Tabelle

1) Maxwell, Theory of Heat, p. 125.

2) Siehe den Bericht der Mittheilung von James Thomson in den „Transactions of the British Association 1871, p. 30."

3) In Fig. 1 ist der Druck von 1 Atmosph. durch 1 mm und b durch 10 mm dargestellt; die gezeichnete Isotherme ist die von 13,1°.

das durch G angedeutete Dampfvolumen gleich 0,012332, das durch C angedeutete Flüssigkeitsvolumen gleich 0,0022647. Die dritte Wurzel unserer Gleichung gibt den Punkt E.

Für die Bestimmung der Grenzen, innerhalb deren E liegt, haben wir ein Mittel in der Gleichung

$$\frac{dp}{dv} = -\left\{\frac{(1+a)(1-b)(1+at)}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right\}.$$

Für sehr grosse Werthe von v ist der Ausdruck offenbar negativ; zwischen den beiden grössten Wurzeln, welche $dp/dv = 0$ machen, positiv; zwischen den beiden kleinsten Wurzeln wieder negativ. Die zwei grössten Wurzeln werden im Allgemeinen die Grenzen sein, zwischen denen kein mögliches Volumen liegt. In der Zeichnung sehen wir sie durch D und F angedeutet. Zugleich geben sie durch Substitution in die ursprüngliche Gleichung einen Maximal- und einen Minimaldruck an.

Wir finden die zwei erwähnten Wurzeln von $dp/dv = 0$ ungefähr gleich 0,0085 und 0,0056 und dazwischen liegt das dritte Volumen. Aber nur zwischen dem genannten Maximal- und Minimaldruck schneidet eine Parallele zur Axe die Isotherme in 3 Punkten. Bei Drucken unterhalb des Minimaldrucks ebenso wie oberhalb des Minimaldrucks ist nur ein Volumen möglich. Im ersten Falle ein dampfförmiges, im zweiten ein flüssiges.

Ueberraschend scheint es, dass auch noch bei kleinerem Druck als dem des gesättigten Dampfes ein flüssiges Volumen möglich ist. Doch wird dies aus den Versuchen von Donny und Anderen weniger befremdlich.

Luftfreie Flüssigkeiten in luftleeren Gefässen, deren eines Ende man kalt hält, können zu sehr hoher Temperatur erhitzt werden, ohne zu kochen. Dann hat man doch Flüssigkeiten unter geringerem Druck als dem der Maximalspannung des Dampfes bei dieser Temperatur. Natürlich ist dann auch das unter geringerem Druck stehende Flüssigkeitsvolumen grösser wie gewöhnlich bei dieser Temperatur. Der Punkt D, dessen Lage wir aus $dp/dv = 0$ berechnet haben, gibt somit das grösste Flüssigkeitsvolumen an, das bei einer bestimmten Temperatur möglich ist. Und der zu D gehörige Minimaldruck

ist der niedrigste Druck, wobei die Flüssigkeit noch Flüssigkeit bleiben kann. Die hier gewählte Isotherme gestattet nicht, den Druck auf flüssige Kohlensäure bis auf 0 herabsinken zu lassen. Interessant ist aber die Frage, wie sich dies bei anderen Temperaturen verhält. Ohne unsere Gleichung würden wir diese Frage kaum beantworten können. Setzen wir in derselben $p = 0$ und suchen v, so finden wir neben $v = \infty$, welches wegfällt:

$$v = \frac{a}{2(1+a)(1-b)(1+\alpha t)} \pm \sqrt{\left\{\frac{a^2 - 4ab(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{4a^2(1+a)^2(1-b)^2(1+\alpha t)^2}\right\}}.$$

Soll v einen reellen Werth erhalten, so muss

$$a > 4b(1+a)(1-b)(1+\alpha t),$$

oder die Temperatur t, bei der dies noch möglich sein soll, muss den Maximalwerth haben:

$$1 + \alpha t = \frac{a}{4b(1+a)(1-b)}$$

$$\text{und } v = 2b.$$

Somit bei einer Temperatur von ungefähr -16^0 und bei einem Volumen von ungefähr 0,0046; gerade das Volumen, bis zu dem unsere Formel constante Werthe von b giebt. Wir werden gleich noch zeigen, wie man zu dem Maximalwerthe von t ohne Kenntniss von a und b kommt. Bei niedrigeren Temperaturen, als den hier bestimmten, fällt zwischen den beiden Werthen von v, für die der Druck 0 ist, der Druck negativ aus.

Noch ein Theil der Isotherme ist zu erklären und zwar derjenige, der zwischen G und F liegt. Wir haben hier die Frage zu stellen: Kann der vom Dampfe ausgeübte Druck grösser sein als der gewöhnlich mit Maximalspannung bezeichnete? Die Beantwortuug dieser Frage ist schwieriger, doch giebt es einige Gründe, die uns auch diese bejahen lassen. Die Maximalspannung der Dämpfe ist ja keine absolut constante Grösse. Sie hängt nicht allein von dem Dampfe selbst ab, sondern auch von der in demselben Raume befindlichen Flüssigkeit. So ist die Dampfspannung über Wasser, in dem Salz aufgelöst ist, kleiner als über reinem Wasser. Selbst die Oberfläche der Flüssigkeit hat Einfluss auf die Spannung des ge-

sättigten Dampfes. W. Thomson[1]) hat nachgewiesen, dass oberhalb einer capillaren Concavoberfläche die Spannung geringer und oberhalb einer Convexoberfläche grösser ist, als über einer durch eine ebene Fläche begrenzten Flüssigkeit. Somit ist in einem Raume, dessen Wände vollkommen trocken, und in dem nur eben kleine Flüssigkeitstropfen vorhanden sind, die Spannung grösser, als die wir gewöhnlich als Maximalspannung bezeichnen. Ist kein einziger Tropfen mehr vorhanden, dann wird die Spannung auf den höchsten Betrag gebracht werden können.

* In einer Abhandlung über das Verhalten der Kohlensäure[2]) macht Clausius in Bezug auf das Verhältniss der hier theoretisch nachgewiesenen Krümmung der Isotherme *HGFEDCB* zu der dem wirklichen Vorgang entsprechenden Geraden *GEC* einige Mittheilungen, die nicht ohne Interesse sein dürften. Zwischen den beiden durch die Punkte *G* und *C* bezeichneten Zuständen des Körpers gibt es zwei Wege, auf welchen der Stoff aus dem einen Zustand in den anderen übergehen kann. Die Combination dieser beiden Wege können wir als einen umkehrbaren Kreisprocess betrachten und muss dafür die Gleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

gültig sein, wo dQ ein Element der von aussen her zugeführten positiven oder negativen Wärmemenge bedeutet. T ist hier constant, also vereinfacht sich die Gheichung zu:

$$\int dQ = 0.$$

Es folgt daraus, dass die während des Kreisprocesses verrichtete theils positive, theils negative äussere Arbeit sich aufheben muss. Da nun die zu den beiden Abschnitten des Kreisprocesses gehörenden Ueberschüsse der positiven über die negative Arbeit durch die von der Geraden und der Curve eingeschlossenen Flächenräume dargestellt werden, wobei der über der Geraden liegende Flächenraum einen positiven, der

1) Maxwell, Theory of Heat, p. 267.
2) Wied. Ann. 9, p. 337. 1880.

unterhalb einen negativen Ueberschuss repräsentirt, so müssen diese beiden Flächenräume einander gleich sein.[1])

Untersuchen wir nun noch aus dem Verlaufe der Isotherme den Einfluss, den wachsende Werthe von t ausüben.

Die Grenzen, zwischen denen bei 21,45° unmögliche Volume auftreten, sind für die Punkte D und F der Isotherme ungefähr

$$v_1 = 0{,}008, \qquad v_2 = 0{,}006.$$

Diese Wurzeln rücken bei höheren Isothermen einander näher, für die von 31° sind sie imaginär. Es ist also bei dieser Isotherme die Krümmung $FEDCB$ weggefallen. Somit kann dann eine Linie parallel der X-Axe diese Isotherme niemals in drei Punkte schneiden. Um die Anfangstemperatur hierfür zu berechnen, bestimmen wir p und t so, dass die ursprüngliche Gleichung drei zusammenfallende Wurzeln hat.

Zu dem Ende schreiben wir dieselbe in der Form:

$$v^3 - \left\{ b + \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{p} \right\} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} - 0.$$

Sei die dreifache Wurzel x, so ist:

$$3x = b + \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{p}$$

$$3x^2 = a/p$$

$$x^3 = ab/p$$

oder:

$$x = 3b,\ p = a/27\,b^2$$

$$1 + \alpha t = \frac{8}{27}\,\frac{a}{(1+a)} \cdot \frac{1}{b(1-b)}.$$

---

1) Die Gleichheit der Flächenräume ist zuerst von Maxwell (Nature 1875) ausgesprochen worden. Der Beweis Maxwell's beruht auf dem Axiom, dass bei gleicher Temperatur kein Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern stattfindet. Der von Clausius gegebene Beweis stützt sich auf das zweite Gesetz der mechanischen Wärmetheorie. Beide Beweise benutzen einen Erfahrungssatz in einem Fall, der durch das Experiment nicht verwirklicht werden kann und sind daher nicht über jeden Zweifel erhoben. Der Satz Maxwell's ist aber weniger Bedenken unterworfen, als der von Clausius. — Man kann aber auch den Satz der gleichen Flächenräume aus den Betrachtungen von Gibbs über die thermodynamische Oberfläche (Gibbs, on the equilibrium of heterogenous substances) ableiten. (Nachträgliche Anmerkung des Verfassers.)

Die Bedeutung dieser Temperatur, von Andrews die kritische genannt, ist aus dem Vorstehenden klar. Unterhalb derselben kann ein Körper sowohl im sogenannten dampfförmigen, wie im sogenannten flüssigen Zustande vorkommen, je nach dem äusseren Druck; bei bestimmten Drucken in beiden Zuständen, aber oberhalb nur in einem einzigen, ganz ohne Rücksicht auf den Druck. Hier braucht man also die Verflüssigung des Körpers gar nicht zu versuchen. Die Ehre der Entdeckung dieser merkwürdigen Thatsache, die unsere Ansichten über die sogenannten permanenten Gase, und ebenso im Allgemeinen die über die Verflüssigung der Gase ändert, gebührt Andrews[1]).

Dass es nicht so leicht war, diesen Schluss aus den Versuchen zu machen, erhellt unter Anderem aus den Beobachtungen von Regnault, der im guten Glauben Maximalspannungen von Kohlensäure noch über 40° angiebt. Freilich veranstaltete Regnault seine Versuche in metallenen Gefässen und konnte also den wirklichen Vorgang nicht wahrnehmen.

Dass die noch vielfach herrschenden Ansichten von der Verflüssigung der Gase eine Verbesserung nöthig haben, sehen wir unter anderen an dem oft für die Verflüssigung gebrauchten Ausdruck, dem „Condensiren der Gase". Man betrachtet dies somit als eine Function des Volumens. Auch muss wohl die gewöhnliche Behauptung, dass ein Gas durch Druck flüssig wird, und dass dies eine den Druck vermindernde Abkühlung befördert, gerade umgekehrt aufgestellt werden. Ein Gas wird flüssig durch Abkühlung selbst ohne nennenswerthen Druck. Regnault hatte auch keineswegs richtige Begriffe über die Verflüssigung von Gasen, was wir aus folgenden Worten von ihm sehen: „Par la quantité d'acide carbonique, que l'on a fait sortir de l'appareil à la fin des expériences, on a reconnu,

---

1) Faraday deutet schon darauf hin. Er schreibt das Misslingen der Verflüssigung von Luft der zu hohen Temperatur zu. Man scheint jedoch wenig darauf geachtet zu haben. Siehe Fortschr. der Phys., 1845, p. 130. (Auch vermuthet Faraday schon speciell für Kohlensäure das Eintreten des „Cagniard de la Tour'schen Zustandes" bei 90° F. = 30,2° C. Vergl. Pogg. Ann. Ergbd. 2, p. 210. 1848.

Der Uebersetzer.)

que même à la temperature de + 40°, il devait rester beaucoup d'acide carbonique liquide".

Ich habe wohl hiermit diese bis jetzt räthselhafte Thatsache erklärt, wenigstens soweit man Erklärung einer Erscheinung den Beweis, dass sie eine Folge eines allgemein gültigen physikalischen Gesetzes ist, nennen kann. Durch die drei gegebenen Formeln ist man im Stande, wenn die beiden Constanten des Körpers bekannt sind, sowohl kritische Temperatur, als kritisches Volumen und Druck in sehr einfacher Weise zu bestimmen. Der Versuch ergiebt hinreichend genau die kritische Temperatur. Kritisches Volumen nenne ich dasjenige, dem sich ein Flüssigkeitsvolumen unter der Spannung seines gesättigten Dampfes in der Nähe der kritischen Temperatur nähert. Der Druck bei dieser Grenze ist der kritische Druck. Auch die beiden letzteren Grössen sind experimentell, freilich schwieriger zu bestimmen.

Mit Hülfe der von uns angenommenen Werthe von a und b berechnen wir die kritische Temperatur aus

$$(1 + \alpha t) = \frac{8}{27} \frac{a}{(1 + a)(1 - b)b},$$

und finden mit $a = 0{,}00874$ und $b = 0{,}0023$ den Werth 32,5°. Das Resultat ist sehr befriedigend, besonders wenn wir bedenken, dass ein Fehler im Verhältniss a/b fast 100 mal vergrössert auf t übergeht. Hätten wir umgekehrt aus $t = 30{,}9$ das Verhältniss a/b bestimmt, so erhielten wir bei $a = 0{,}00874$ für b den Werth 0,0023 wieder. In dieser Weise wollen wir von der kritischen Temperatur Gebrauch machen. Für das Verhältniss a/b gibt sie sehr annähernd den Werth $27(1 + \alpha t)/8$. Nach Andrews ist das kritische Volumen der Kohlensäure bei 31,1° 1/169 von dem bei derselben Temperatur unter dem Drucke einer Atmosphäre eingenommenen, also ungefähr 0,0066. Hieraus folgt $b = 0{,}0022$.

Weniger befriedigend sollen die Werthe für den Druck, aus. Er berechnet sich aus $p = a/27\,b^2$ auf ungefähr 61 Atmosphären, während die Beobachtung am Manometer die Luft auf 1/73 comprimirt ergab, also ungefähr ein Druck von 70 Atmosphären. Vielleicht ist diese beim ersten Blick gross scheinende Differenz von 61 und 70 Atmosphären der kleinen

Luftmenge, die in der Kohlensäure aufgelöst war, zuzuschreiben, welche jedenfalls eine Verminderung der Constante a hervorbringen muss. Nun beträgt aber bei diesem v der Werth von a/v^2 mehr als 200 Atmosphären. Ist der kritische Druck p wirklich gleich 70 Atmosphären, so würde man die moleculare Anziehung 191 Atmosphären haben gleichsetzen müssen und hätte das zu dem Werthe 0,00835 für a geführt. So gross kann der Unterschied wohl nicht sein, den a durch die geringe Menge vorhandener Luft zu erleiden hätte. Aber in jedem Fall ist dieselbe von Einfluss auf diese Differenz gewesen. Die Beobachtung der Erscheinungen des kritischen Punktes bietet nicht genügende Anhaltspunkte, um den augenblicklichen physikalischen Zustand des Körpers zu erkennen, aber speciell an einer dieser Erscheinungen lässt sich prüfen, ob die Beobachtungen ganz einwurfsfrei sind.

Durch Elimination von a und b erhalten wir näherungsweise:

$$(\mu) \qquad \tfrac{3}{8}(1 + \alpha t) = p v.$$

Die erste Seite dieser Gleichung hat den Werth 0,4174, mit $v = 0{,}0066$ ergibt sich p zu 63,3 Atmosphären. Die genauere Gleichung hat die Form:

$$(v) \qquad \tfrac{3}{8}(1 + \alpha t) = \frac{p v}{(1 + 3 p v^4)\left(1 - \frac{v}{3}\right)}$$

wodurch p auf 63,5 Atmosphären steigt. Obschon hier mehr Uebereinstimmung erzielt worden ist, muss doch wohl beim Versuch noch ein störender Einfluss vorhanden gewesen sein.

Weiter lehrt Gleichung (μ), dass die Dichte beim kritischen Punkte fast $^8/_3$ mal so gross ist, als nach dem Gesetz von Boyle und Gay-Lussac. Die Versuche von Cagniard de la Tour, der schon im Jahre 1822 für Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Wasser etc. diesen Zustand nachwies, sollen in gewissem Sinne als Prüfstein für diese Folgerungen unserer Betrachtungen dienen.[1])

Die kritische Temperatur können wir durch Cagniard de la Tour als ziemlich genau bestimmt betrachten, wenn

1) Ann. de chim. et de phys. 21, p. 178. 22, p. 413.

wir es auch als blos zufällig bezeichnen müssen, dass wirklich ebenso das kritische Volumen vorhanden war. Die Untersuchungsmethode war der von Bunsen zur Bestimmung des Einflusses des Druckes auf den Schmelzpunkt einiger Körper analog. Sonach hing das Volumen des Körpers bei der kritischen Temperatur ganz von der zufällig anwesenden Flüssigkeitsmenge ab. Aus der ersten Tabelle[1]) ersehen wir, dass, wenn das Volumen der Flüssigkeit ursprünglich bei Aether gleich 7 war, das Volumen des Dampfes gleich 20 gesetzt werden konnte. Dies giebt in unsere Einheiten übersetzt für das Dampfvolumen $20/7 . 1{,}41 . 1/302 = 0{,}01334$. Der Druck war 37,5 Atmosphären, somit $pv = 0{,}5$. Für die kritische Temperatur 187,5° ist $1 + \alpha t = 1{,}686$. Demnach $pv/(1 + \alpha t) = 0{,}3$; wofür unsere Gleichung 0,375 fordert. Bei einem zweiten Versuch mit einer anderen Menge Aether war das Dampfvolumen gleich 0,02668 und der Druck ganz im Widerspruch mit dem vorigen Versuch gleich 42 Atmosphären. Hieraus finden wir $pv = 1{,}12$ und $pv/(1 + \alpha t) = 0{,}66$. Da beim zweiten Versuch das Volumen sogar doppelt so gross war, wie beim ersten, sehen wir, dass Cagniard de la Tour's Versuche offenbar an und für sich wenig Aufschluss über das kritische Volumen geben. Den kritischen Druck dagegen kann man wenigstens näherungsweise berechnen, denn da beim kritischen Punkt die Isotherme der Volumenaxe parallel verläuft, so wird ein grosser Fehler in v nur einen kleinen in p verursachen. Berechnen wir aus $t = 187{,}5$ und $p = 37{,}5$ die Werthe von a und b, so finden wir $a = 0{,}027$ und $b = 0{,}005$. Darnach ist das kritische Volumen $= 0{,}015$. So war das zuerst wahrgenommene zu klein, das zweite zu gross. Und da, wie wir gleich zeigen werden, das Product pv bei der kritischen Temperatur fortwährend abnehmen muss bis $v = 2{,}2\,b$, so kann es auch nicht befremden, dass beim ersten Versuch pv zu klein, beim zweiten zu gross gefunden wurde.

Für Schwefelkohlenstoff finden wir[2]) $t = 262{,}5$ und $p = 78$. Daraus wird $a = 0{,}022$ und $b = 0{,}0032$. Ferner das kritische

1) l. c. 22, 411.
2) l. c. 22, 413.

Volumen = 0,0096. Das bei dem Versuch vorhandene Volumen gibt Cagniard de la Tour als Dampfvolumen zu 20 an, während das Flüssigkeitsvolumen gleich 8 war; somit in unseren Einheiten $20/8 . 0{,}81 . 1/291 = 0{,}007$. Hier war somit das Volumen wieder kleiner als das kritische und können wir das Product pv auch kleiner als $0{,}375(1 + \alpha t)$ erwarten. Wir finden denn auch entsprechend pv gleich $0{,}276(1 + \alpha t)$. Dass Cagniard Volume wählte, die, mit einer Ausnahme, wo er absichtlich ein zu grosses nahm, immer kleiner sind als das kritische Volumen, hat wohl seinen Grund darin, dass er seinen Apparat gerade soweit füllte, dass er bei der kritischen Temperatur noch nicht zersprengt werden konnte. Aus dem Verlauf der Isotherme sieht man, dass erst bei Volumen unter $3b$ der Druck so schnell steigen kann, dass die Gefahr des Zerspringens vorhanden ist.

Hit Hülfe der kritischen Temperatur können wir auch einen einfacheren Ausdruck für die Maximaltemperatur finden, bei der eine Flüssigkeit unter dem Druck 0 existiren kann; wo also die Attraction der Molecüle der Wärmebewegung das Gleichgewicht hält. Zu dem Ende müssen wir jedenfalls die Verdampfung hindern, etwa durch eine Oelschicht auf der luftfreien Flüssigkeit. Oben sahen wir, dass dies bei einem Volumen $2b$ für eine Temperatur statt fand, die aus:

$$(1 + \alpha t) = \frac{a}{4b(1 + a)(1 - b)}$$

berechnet wird.

Nennen wir die kritische Temperatur t_1 und die hier gesuchte t_2, so finden wir $1 + \alpha t_2 = 27/32(1 + \alpha t_1)$.

Bei Kohlensäure ergibt dies für t_2 ungefähr -16^0. Für Wasser, dessen kritische Temperatur 412^0 beträgt, ist $t_2 = 325^0$.

Auch für Luft sind Beobachtungen bei hohem Druck von Cailletet gemacht worden. Dieselben bestätigen die Richtigkeit unserer Formel und gestatten gleichzeitig einige wichtige Folgerungen. Cailletet theilt nämlich für jeden Druck das Product aus Druck in Volumen mit; wahrscheinlich nimmt er als Einheit dasjenige Product, welches die zu den Versuchen angewandte Luft bei 15^0 liefert. Dies Product nimmt natürlich ab, jedoch nicht unbegrenzt. Cailletet findet zwischen

60 und 80 Atmosphären einen Minimalwerth für dasselbe. Sehen wir zu, ob dies aus unserer Gleichung abgeleitet werden kann. Aus:

$$p = \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

folgt:

$$pv = (1+a)(1-b)(1+\alpha t)\frac{v}{v-b} - \frac{a}{v}$$

und:

$$\frac{d(pv)}{dv} = -(1+a)(1-b)(1+\alpha t)\frac{b}{(v-b)^2} + \frac{a}{v^2} = 0$$

oder:

$$(\pi) \qquad \frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{a}{b(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}.$$

Ist p in Atmosphären gegeben, v in Theilen des von der Luft bei t^0 unter dem Drucke von einer Atmosphäre eingenommenen Volumens, so ist $a = 0{,}002812$ und $b = 0{,}00197$ und somit $v/(v-b)$ ungefähr 1,16 oder $v = 7{,}25\,b = 0{,}014326$. Mit diesem Werth von v erhalten wir für p 72 Atmosphären.

Bei noch höherem Druck findet Cailletet das Product wieder gleich der Einheit. Um den Druck für diesen Fall zu suchen, schreiben wir die Gleichung:

$$pv + \frac{a}{v} - bp - \frac{ab}{v^2} = (1+a)(1-b(1+\alpha t).$$

Setzen wir hierin $pv = (1+a)(1-b)(1+\alpha t)$, so werden wir für p ungefähr denselben Werth finden müssen, wie Cailletet bei $pv = 1$. Es ist dann:

$$\frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} = bp = \frac{b(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{v}$$

oder $v = 3{,}84\,b$ und $p = 140$ Atmosphären.

Cailletet beobachtet bei ungefähr 180 Atmosph. $pv = 1$. Der Unterschied ist freilich gross, allein da die Messung des Volumens bei hohen Drucken einen grösseren Fehler ergeben muss, so können wir, selbst die Genauigkeit unserer Constanten angenommen, keine grosse Uebereinstimmung mit unserer Berechnung erwarten.

Die 1879 von Amagat publicirten Beobachtungen über die Compressibilität der Gase bei hohen Drucken[1]) bestätigen

1) C. R. 89, p. 437—439. 1879. Beiblätter 4, p. 19. 1880.

die Genauigkeit unserer für die Luft gegebenen Formel, wie aus der folgenden Tabelle erhellt. Der Druck p ist in Metern Quecksilber gegeben und enthält Columne I das berechnete, Columne II das beobachtete Product pv multiplicirt mit 10^3.

p	I	II	p	I	II	p	I	II
1	1	1	45,24	—	978	78,67	984	—
9,94	994	—	48,86	977	—	84,22	—	980
19,77	998	—	55,50	—	977	89,03	989	—
24,07	—	984	58,64	977	—	99,85	998	—
29,53	984	—	64,00	—	977	101,47	—	990
34,90	—	982	68,55	979	—	111,09	1009	—
39,25	981	—	72,16	—	978	133,89	—	1009

Diesen Beobachtungen zufolge ist der Minimalwerth von pv bei $p = 80$ Atm. und würde ein Zeichenwechsel bei $p = 150$ Atm. sich ergeben.

Für Wasserstoff findet Cailletet, entsprechend den Beobachtungen von Regnault, für pv stets wachsende Werthe. Da a hier viel kleiner war als b, fast gleich Null, kann weder ein Maximal- noch ein Minimalwerth für pv existiren. Wir fänden nämlich $v < v - b$, um obiger Gleichung (π) Genüge zu leisten. Früher hatten wir für b bei Wasserstoff den Werth 0,00065 bekommen; in unseren jetzigen Einheiten wird derselbe ungefähr 0,00049. Nun beobachtet Cailletet das Product pv bei 100 Atmosph. gleich 1 / 0,9552. Daraus ergibt sich $b = 0{,}00047$. Bei 250 Atmosph. ist das Product 1/0,9001. Daraus $b = 0{,}00045$. Bei 605 Atmosph. ist $pv = 1/0{,}758$; somit $b = 0{,}00053$. So sehen wir selbst bei so ungeheuren Drucken unsere für Wasserstoff gegebenen Constanten sehr gut bestätigt. Zugleich erhellt auch die geringe Grösse von a. Als allgemeinen Ausdruck für das Volumen, bei dem pv ein Minimalwerth ist, erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{a}{b(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}.$$

Für die kritische Temperatur wird die rechte Seite dieser Gleichung 27/8 und daraus $v = 2{,}2b$. Somit tritt bei der genannten Temperatur die Erscheinung, welche Cailletet an Luft bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete, erst bei einem

Volumen merklich unterhalb des kritischen ein. Um dieselbe noch bei Werthen von v grösser als $2b$ wahrnehmen zu können, muss die Temperatur der Bedingung

$$\frac{(v-b)^2}{v^2} = \frac{27}{8}\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}$$

genügen, wo die kritische Temperatur mit t_1 bezeichnet ist, oder:

$$1+\alpha t = \frac{27}{8}\frac{(v-b)^2}{v^2}(1+\alpha t_1).$$

Für $v > 2b$ muss $(v-b)/v^2 > \frac{1}{4}$ sein, oder:

$$1+\alpha t > \frac{27}{32}(1+\alpha t_1).$$

* Weiter folgt aus den bisherigen Formeln, dass der Minimalwerth von pv der Gleichung:

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = (1+a)(1-b)\left\{2\sqrt{\frac{a}{b(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}} - \frac{a}{b(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}\right\}$$

genügt, welche durch Einführung der kritischen Temperatur t_1 übergeht in:

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = (1+a)(1-b)\left\{2\sqrt{\frac{27}{8}\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}} - \frac{27}{8}\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}\right\}.$$

Nimmt man $t = t_1$ an, so erhält man für pv den ungefähren Minimalwerth 0,3.

Zur Verification der eben gegebenen Beziehung sind vom Verfasser[1]) die Werthe Amagat's in der eben citirten Abhandlung für Aethylen herbeigezogen worden. Zu dem Ende war es nöthig, den kritischen Punkt von Aethylen experimentell zu bestimmen und wird mit Anwendung der Cailletet'schen Pumpe der kritische Druck zu 58 Atm., die kritische Temperatur zu 9,3° gefunden. Beiläufig bemerkt ist also Aethylen dasjenige Gas, dessen kritischer Punkt am leichtesten experimentell nachweisbar ist. In der oben (p. 92) angegebenen Weise erhält man aus den Daten des kritischen Punktes

1) van der Waals: Die Zusammendrückbarkeit des Aethylens (Versl. en Mededeel. der k. Ak. van Wet., Afd. Natuurk. (2) 15. 1880; Beiblätter 4, p. 704. 1880).

$a = 0{,}0101$ und $b = 0{,}0029$, und wird die Zustandsgleichung für Aethylen, wenn p in Metern Quecksilber gegeben ist:

$$p = \frac{1{,}0072\,(1 + \alpha t)}{v - 0{,}0029} - \frac{0{,}0101}{v^2}.$$

Baynes[1]), der ebenfalls mit Zugrundelegung der vom Verfasser gegebenen Werthe die Amagat'schen Zahlen für Aethylen auf unsere Formel angewandt hat, gibt:

$$p = \frac{0{,}0037\,(272{,}5 + t)}{v - 0{,}0024} - \frac{0{,}00786}{v^2},$$

wo p in Atmosphären ausgedrückt ist. Wir entnehmen der Abhandlung von Baynes die folgende Tabelle, in der p den Druck wieder in Atmosphären bedeutet, I ist das von Amagat beobachtete Product pv dividirt durch 23500 und II das aus der Formel für 20° berechnete. Die Werthe in I und II sind mit 10^3 multiplicirt.

p	I	II	p	I	II
31,58	914	895	133,26	520	520
45,80	781	782	176,01	643	642
59,38	522	624	233,58	807	805
72,86	416	387	282,21	941	940
84,16	399	392	329,14	1067	1067
94,53	413	413	398,71	1248	1254
110,47	454	456			

Die Uebereinstimmung ist wohl eine ausgezeichnete zu nennen und weist der Verfasser ausserdem bei dem am meisten abweichenden dritten Werth nach, dass derselbe durch einen Druckfehler in der Tabelle von Amagat verursacht ist. Der Minimalwerth von pv erreicht nicht ganz den obigen für die kritische Temperatur gegebenen Werth 0,3.

Der kleinste Werth von t, für den pv noch einen Minimalwerth bei Volumen $> 2b$ haben wird, ist somit mit der höchsten Temperatur, unter der ein Körper ohne äusseren Druck bestehen kann, identisch. Da indessen bei der kritischen Temperatur der Minimalwerth erst für $v = 2{,}2\,b$ erreicht wird, und für niedrigere Werthe von t bei noch kleineren von v, somit bei solchen, die nach unseren obigen Betrach-

1) Nature 22, p. 186. 1880.

tungen unmöglich sind, oder bei denen der Körper sich im flüssigen Zustande befindet, so können wir die kritische Temperatur als die niedrigste annehmen, bei der sich Minimalwerthe von pv beobachten lassen.

Oberhalb der kritischen Temperatur verdient der Körper mit Recht den Namen eines permanenten Gases. Mit mehr Recht, als man öfters glaubt, werden die Gase, welche man noch nicht hat flüssig machen können, als solche bezeichnet. Man darf diese nur nicht als die fünf einzigen permanenten Gase betrachten. Oberhalb 30,9° gehört auch Kohlensäure zu derselben Gruppe. Für Luft ergibt sich als kritische Temperatur fast −158°. Der kritische Druck beträgt 24,5 Atm. Somit liegt wohl der Druck in dem Bereich der Versuche, jedoch die Temperatur nicht. Bei Wasserstoff wird die kritische Temperatur wenig von −273° entfernt sein. Dass die Constante a bei Wasserstoff nicht merklich wird, soll nicht heissen, dass sie überhaupt nicht besteht. Jederzeit werden wir der Materie Anziehung zuerkennen müssen.

Schliesslich bleibt noch eine Frage offen: Wann kann man vom flüssigen und wann vom dampfförmigen Zustand sprechen? Nach dem Vorhergehenden wird Niemand mehr den Uebergang beider Zustände als einen sprungweisen annehmen. Im Gegentheil sahen wir, wie beide Zustände in derselben Gleichung einbegriffen sind.

Weder Dichte noch Druck kommt dabei in Frage. Die Art der Bewegung kann in beiden Zuständen dieselbe sein, ebenso die Grösse der molecularen Kraft. Es wird dann auch möglich sein, eine Dampfmenge in eine Flüssigkeitsmenge in ganz continuirlicher Weise zu verwandeln. Haben wir ein Volumen Kohlensäure von 13,1° unter geringerem Druck als der Maximalspannung, und verringert man bei derselben Temperatur das Volumen, so findet ein plötzlicher Uebergang statt und endlich bei einem ganz bestimmten Volumen ist die ganze Masse flüssig. Erwärmen wir aber den Körper bei constantem Volumen bis über die kritische Temperatur, wobei er also offenbar Gas bleibt, und verkleinern nunmehr das Volumen bis auf das des zweiten Zustandes, dann bleibt er fortwährend ein Gas, da ja oberhalb der kritischen Temperatur ein Körper

nicht flüssig werden kann. Jetzt kühlen wir mit Beibehaltung des letzten Volumens ab. Aber auch hierbei findet nirgends ein Uebergang statt, indem der Körper homogen den ganzen Raum füllt. Wir können nun nicht umhin, das vorhin als Flüssigkeit bezeichnete jetzt Gas zu nennen. Die letzte Bemerkung habe ich Maxwell entlehnt.

Ein Mittel, um eine Uebersicht über den Verlauf der verschiedenen Isothermen zu bekommen, gibt die folgende Formel:

$$(p_t - p_0) = \frac{(1+a)(1-b)}{v-b}\,\alpha t.$$

Ist hiernach eine Isotherme construirt und ein Punkt einer zweiten bekannt, so kann man in einfacher Weise sämmtliche übrigen Isothermen finden.

Neuntes Kapitel.

Werthe von K.

Nunmehr können wir dazu übergehen, die Werthe der Constanten K, die Laplace in seiner Capillaritätstheorie eingeführt hat, für einige Körper näherungsweise zu bestimmen. Diese Grösse K ist ja nichts anderes als die Anziehung, durch die die Oberflächenschicht nach innen gezogen wird, und somit bekannt, sobald die Grösse a und das Volumen gegeben ist. Wir werden sie gleichfalls in Atmosphären ausdrücken. Indess sind die Beobachtungen für wenig Körper so zahlreich wie für Kohlensäure, die bei verhältnissmässig geringem Druck und niedriger Temperatur ganz in der Nähe des kritischen Punktes sich befindet, und kann daher die Bestimmung von a für die meisten Körper nur in roher Annäherung geschehen. Wenn ich hier nun für einige Körper Werthe von K gebe, so geschieht dies nicht in der Ueberzeugung, damit zufrieden stellen zu können, sondern weil ich bei der vollständigen Unwissenheit, in der man sich jetzt dieser Grösse gegenüber befindet, sodass noch keine einzige auf wahrscheinliche Gründe fussende Vermuthung darüber ausgesprochen worden ist, es für wichtig erachte, überhaupt damit den Anfang zu machen. Laplace hat allerdings eine Vermuthung geäussert, kommt aber zu einem Re-

sultat, das er selbst als unwahrscheinlich bezeichnet. Dadurch, dass er die Anziehung von Wasser auf Wasser der von Wasser auf Licht gleich setzt, findet er für die Grösse K das Gewicht einer Wassersäule, deren Höhe 10000 mal den Abstand der Erde von der Sonne beträgt. Jedoch nach unseren Ansichten über die Brechung des Lichtes wird man diese Vermuthung blos noch der Merkwürdigkeit halber beachten. Darin hat Laplace Recht, dass er sie für unendlich grösser hält als die zweite Grösse H.

Etwaige Ursachen einer Ungenauigkeit in der Berechnung der Werthe von K, selbst bei genauer Bestimmung von α, lassen sich noch in den möglichen Veränderungen der molecularen Ausdehnung mit der Temperatur finden. Anfangs erkannten wir dieser nur einen Einfluss auf b zu, doch müssen offenbar dann auch die Centra der Molecüle während der Bewegung sich einander mehr oder weniger nähern. Damit kann die Attraction nicht dieselbe bleiben und muss die Aenderung bei den höchsten Verdichtungsgraden, wo die Anzahl der Stösse so gewaltig zugenommen hat, viel merklicher auftreten, als bei den bis jetzt betrachteten Volumen.

Für Kohlensäure fanden wir $a = 0{,}00874$ Atmosph., bei einem Volumen von ungefähr 509 Liter pro Kilogramm. Bei dem höchsten Verdichtungsgrad, den Andrews erreichte, nahm sie ein Volumen $= 0{,}00205 \times 509$ oder 1,083 Liter ein. Die Kohlensäure hatte also ungefähr die Dichte des Wassers; das Molecularvolumen beträgt $0{,}0023 . 509 : 4 = 0{,}307$ Liter. Um uns über den Verdichtungsgrad ein Urtheil bilden zu können, müssen wir das scheinbare Volumen mit dem von den Molecülen eingenommenen vergleichen und den Körper als dichter annehmen, bei dem v das kleinere Vielfache von b ist. Wenn sich nun, was sehr wahrscheinlich ist, hierbei zeigt, dass das moleculare Volumen von einem Kilogramm Wasser grösser als das von einem Kilogramm Kohlensäure ist, so müssen wir, wenn auch die scheinbaren Volume gleich sind, dem Wasser einen höheren Verdichtungsgrad zuerkennen. Nun haben wir für Körper von kleinerem Moleculargewicht einen kleineren Werth von b gefunden; indessen waren diese Werthe nicht in absoluten Einheiten ausgedrückt. Sie bezeichneten vielmehr

einen Bruchtheil des Volumens, welches 1 Kilogramm unter dem Druck von 1 Atmosph. einnimmt. Das letztere ist dem Moleculargewicht umgekehrt proportional. Wären nun auch die obigen Werthe von b den Moleculargewichten proportional, so müsssten die Molecüle eines Kilogramms bei allen Körpern denselben Theil eines Liters ausfüllen. Wir fanden aber annähernd die Werthe von b der Quadratwurzel aus dem Moleculargewicht proportional und kommen so zu dem Schluss, dass Molecüle in einem Kilogramm ein um so grösseres Volumen besitzen, je leichter sie sind. Somit ist, wie schon gesagt, bei gleichem äusseren Volumen das Wasser dichter als die Kohlensäure.

Bei flüssiger Kohlensäure wies Alles auf die noch vorhandene Gültigkeit von $K = a/v^2$ hin. Wir fanden bei fast 500mal kleinerem Volumen für K den Werth von 2180 Atmosph. Bei dem kritischen Volumen, dem grösstmöglichen im flüssigen Zustand, würden wir natürlich viel weniger erhalten haben und zwar nur ungefähr 180 Atmosph. Mit Hülfe der Constanten für Luft bestimmen wir das kritische Volumen zu ungefähr 4,57 Liter und den Werth von K zu nur 72 Atmosphären.

Nehmen wir für Aether die aus der Schätzung der Daten des kritischen Punktes durch Cagniard de la Tour berechneten Werthe, so finden wir bei dem Flüssigkeitsvolumen von 0^0 $K = 1310$ Atmosph., während das Molecularvolumen $b/4 = 0{,}375$ Liter ist. Da das äussere Volumen 1,36 Liter beträgt, so ist bei 0^0 und unter dem Druck der Atmosphäre bei Aether die Dichte geringer als bei Kohlensäure. Man kann deshalb den Werth 1310 Atmosph. mit einigem Vertrauen hinnehmen, falls nämlich der kritische Punkt von Cagniard de la Tour genau beobachtet worden ist. Doch wie wir schon früher bemerkten, ist es ungewiss, ob auch bei diesen Beobachtungen auf das Vorhandensein des kritischen Volumens hinreichend geachtet worden ist.

Auch für Alkohol liegen nach den Beobachtungen von Cagniard de la Tour Daten vor, die die kritische Temperatur auf 256^0 und den kritischen Druck auf 119^0 Atmosph. schätzen lassen. Nach unserer Rechnung folgt hieraus $a/b = 6{,}53$ und $b = 0{,}00203$. Da das Molecül Alkohol 23/22mal schwerer

ist als das Molecül Kohlensäure, so hätten wir hier eine Abweichung von der bis jetzt immer bestätigten Regel, dass b für schwerere Molecüle grösser ist. So lange wir jedoch nicht wissen, ob der Alkohol nicht wasser- und luftfrei und somit der wahrgenommene Druck grösser als der kritische Druck war, haben wir keinen Grund, auf diese Abweichung besonderen Werth zu legen. Ich nehme dann auch $b = 0{,}0023$ an und berechne $a = 0{,}015$. Diese Zahlen ergeben für K bei einem Flüssigkeitsvolumen von 0^0 den Werth 2330 Atmosph. Mit Hülfe der von Cagniard de la Tour gefundenen Werthe hätten wir ungefähr 2050 gefunden. Aus dem ersten für b gewählten Werthe ergibt sich das Moleculavolumen gleich 0,247 Liter, aus dem zweiten gleich 0,28 Liter. Da das äussere Volumen gleich 1,234 Liter ist, ist der Verdichtungsgrad für Alkohol noch geringer als für Aether.

Ebenso haben wir für Schwefelkohlenstoff die Daten des kritischen Punktes a und b berechnen können; nämlich $b = 0{,}0032$ und $a = 0{,}022$. Da das Flüssigkeitsvolumen bei 0^0 und 1 Atmosph. Druck fast 352 mal kleiner ist, als das Dampfvolumen unter denselben Verhältnissen sein würde, so erhalten wir $K = 2975$ Atmosph. Für das Moleculavolumen bekommen wir 0,265 Liter.[1])

Zehntes Kapitel.

Moleculare Dimensionen.

Wir haben nun weiter den Werth K mit der zweiten Constante H, die Laplace in seiner Capillaritätstheorie eingeführt hat, zu vergleichen und etwaige Schlüsse daraus zu ziehen. Die mathematische Beziehung zwischen diesen beiden Grössen kennen wir; wird nämlich K durch:

$$\int_0^\infty \psi(x)\, dx$$

1) Für andere Körper sind die Werthe von K nach neueren Untersuchungen im dreizehnten Kapitel (p. 165) berechnet, und wird aus später leicht zu erkennenden Gründen hier darauf verwiesen.

dargestellt, so muss H:

$$\int_0^\infty x\psi(x)\,dx \quad \text{sein.}$$

Denken wir uns $\psi(x)$ als Kraft, so können wir $x\psi(x)$ als Moment dieser Kraft in Bezug auf die Oberfläche betrachten. Da nun $\psi(x)$ continuirlich und rasch abnimmt innerhalb der Werthe $x = 0$ und $x = \varrho$, wo ϱ der Radius der Wirkungssphäre ist, so können wir $H = x_1 K$ setzen, wenn wir x_1 einen bestimmten Theil von ϱ sein lassen. Aus der Capillarität sind die Werthe von H für die Körper, deren K wir berechnet haben, die folgenden:

	K		H	
Aether	1300	Atmosph.	3,7	Milligramm-Millimeter
Alkohol	2100	„	5,0	„
Schwefelkohlenstoff.	2900	„	6,6	„
Wasser	10500	„	15,5	„

Drücken wir K in Milligrammen aus, indem wir einen Quadratmillimeter zur Oberflächeneinheit nehmen, analog den Werthen von H, so ergeben sich für die obengenannten Flüssigkeiten folgende Werthe von x_1:

Aether . . . . . $x_1 = \frac{3{,}7}{13\,000\,000} = 0{,}000\,000\,29$ mm

Alkohol . . . . $x_1 = \frac{5}{21\,000\,000} = 0{,}000\,000\,25$ „

Schwefelkohlenstoff $x_1 = \frac{6{,}6}{29\,000\,000} = 0{,}000\,000\,23$ „

Wasser . . . . $x_1 = \frac{15{,}5}{105\,000\,000} = 0{,}000\,000\,15$ „

Nehmen wir auch ϱ einige mal grösser, so ist es doch unwahrscheinlich, dass dies so bedeutend sein sollte, dass wir für ϱ Werthe, wie sie Quincke[1]), freilich nicht ohne Vorbehalt, ableitet, finden könnten. Derselbe erhält nämlich für ϱ 0,000 050 00 mm und bekennt selbst, dass sein Resultat beträchtlich grösser ausgefallen sei, wie er erwartet hätte und wie auch aus unserer Kenntniss der Capillaritätserscheinungen folgen musste.

---

1) Pogg. Ann. **137**, p. 402.

Mit Hülfe der obigen Werthe für x_1 sind wir im Stande nachzuweisen, dass die Anziehung sich besonders bei der Berührung geltend macht. Aus den folgenden Berechnungen werden wir nämlich finden, dass x_1 nur wenig grösser sein kann, als der Abstand der Centra zweier Molecüle beim Stoss. Für die mittlere Wegelänge erhalten wir mit Hülfe des Maxwell'schen Factors (p. 52) $\sqrt{2}$:

$$l = \frac{\lambda^3 - \sqrt{2}\,\pi s^3}{\sqrt{2}\,\pi s^2}.$$

Hier bedeutet λ den mittleren Abstand der Molecülcentra und s den Abstand im Augenblick des Stosses. Multipliciren wir Zähler und Nenner mit n, der Anzahl der vorhandenen Molecüle, und verstehen unter v das äussere Volumen und unter b 4mal das Molecular-Volumen, so erhalten wir die folgende Gleichung:

$$l = \frac{v - \frac{3}{2\sqrt{2}}\,b}{\frac{3}{\sqrt{2}}\,b}\,s.$$

v und b ist für verschiedene Körper bekannt, und es fehlt also blos noch l, um aus der letzten Gleichung s zu bestimmen.

Maxwell [1]) hat nun für atmosphärische Luft bei 15° und bei dem Drucke von 1 Atm. $l = 0{,}00007$ mm gefunden. Und wir fanden oben unter denselben Bedingungen für b den Werth $0{,}00197\ v$.

Dies gibt für s ungefähr:

$$0{,}000\,000\,27 \text{ mm}.$$

Mittelst der Werthe von l und s für Luft suchen wir dieselben für andere Körper in folgender Weise zu berechnen.

Sei b_1 viermal die Anzahl Liter, die die Moleküle eines Kilogramms Luft unter den gewöhnlichen Bedingungen einnehmen. Ist die Anzahl der Molecüle n_1, so stellt $b_1 / 4\,n_1$ das Volumen eines Molecüls dar, dessen Dimensionen somit:

$$\sqrt[3]{\frac{b_1}{4\,n_1}}$$

1) Phil. Mag. 22, p. 31.

proportional sind. Haben nun b_2 und n_2 analoge Bedeutung für einen andern Körper, so ist offenbar:

$$\frac{s_1}{s_2} = \sqrt[3]{\frac{b_1}{b_2}\frac{n_2}{n_1}}.$$

Ferner ist nach Früherem näherungsweise:

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{v_1 s_1 b_2}{v_2 s_2 b_1}$$

und:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2}{v_1},$$

wo m_1 und m_2 die Moleculargewichte bezeichnen. Zunächst folgt:

$$\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^3 = \frac{m_1^2 . b_2^2}{m_1^2 . b_1^2},$$

oder wenn wir b nicht in Litern, sondern wie früher in Theilen des Volumens bei 0° und 76 cm Druck ausdrücken:

$$\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^3 = \frac{b_2^2}{b_1^2}.$$

Diese Formel lässt die Werthe von l für solche Körper, deren b bekannt ist, berechnen.

Aether	$l = 0{,}000\,04$ mm
Kohlensäure . .	$l = 0{,}000\,063$ „
Alkohol	$l = 0{,}000\,068$ „

Daraus s:

Aether . . .	$s = 0{,}000\,000\,40$ mm
Alkohol . .	$s = 0{,}000\,000\,27$ „

Gewiss ist es überraschend, dass wir s sogar noch grösser als x_1 finden. Indessen kann bei allen diesen Berechnungen nur von Näherungswerthen die Rede sein. Wir waren ganz von dem Maxwell'schen Werthe für l bei Luft abhängig.[1]) Ausserdem enthält das Resultat auch noch nicht einmal einen unbedingten Widerspruch. Die Verbindungslinie der Centra während des Stosses ist doch nur ausnahmsweise senkrecht auf der Ober-

1) Die gegebenen Daten ändern sich wegen ihrer blos näherungsweisen Gültigkeit unwesentlich, wenn man die neueren Bestimmungen von Puluj und Obermayer (O. E. Meyer: Kin. Gastheorie p. 140) zu Grunde legt. (Der Uebersetzer.)

fläche. Es scheint mir aus diesen Resultaten der Schluss gezogen werden zu müssen, dass der Attractionsradius eigentlich dem Abstand der Centra der Molecüle beim Stoss gleich zu setzen ist. Dann liess sich auch von vorn herein erwarten, dass die von einem Molecül während des Stosses ausgeübte Anziehung diejenige übertreffen würde, die es auf andere als die betreffenden Abstände ausübt. Darnach dürfen wir x_1 nicht als Mittelwerth betrachten und müssen somit den früheren analytischen Ausdruck insofern vereinfachen, als wir nunmehr die Schicht von der Dicke des Radius der Attractionssphäre als eine einzige untheilbare Schicht zu betrachten haben. Ich will damit nicht sagen, dass auf andere Abstände keine Anziehung mehr stattfindet, sondern dass dieselbe bei diesem sovielmal grösser ist, dass nur sie allein in Rechnung gebracht zu werden braucht.

Wie überraschend dieses Resultat auch klingen mag, es war doch gewissermassen zu erwarten. Vor allem wirft es das bisher von den sogenannten permanenten Gasen gemachte Bild ganz um.

Es ist hiernach der durch die Bewegung bewirkten vollkommenen Annäherung zuzuschreiben, dass die molekularen Kräfte auch bei einigermassen grossem Volumen merkbare Werthe haben. Da ferner die Anzahl der Stösse in jedem bestimmten Theil, somit auch in der Oberfläche, dem Quadrat der Dichte proportional ist[1]), so ist sie wohl sehr viel grösser bei sehr dichten Massen, indessen um die moleculare Kraft bei Gasen läugnen zu wollen, müsste man die Stösse und somit die Bewegung wegdenken. Dies gibt für die Bedeutung der Stösse einen ganz neuen Gesichtspunkt. Bis jetzt liess man sie nur der Verkleinerung des Volumens entgegen arbeiten und nunmehr spielen sie auch die entgegengesetzte Rolle, indem sie eine merkbare Anziehung bewirken. Es liegt hierin auch kein Widerspruch mit unserer ersten Voraussetzung, dieselbe wird nur näher beleuchtet. Hätten wir dies à priori annehmen können, so wären wir schneller im Stande gewesen, den Verlauf unserer Isotherme zu finden. Von vornherein konnten

1) Maxwell, Phil. Mag. 19, p. 27.

wir dies nicht als bewiesen hinstellen und mussten so auf längerem Wege das Ziel zu erreichen suchen.

Durch die Bestimmung der Werthe von b sind wir aueh im Stande, für einige Körper den Durchmesser eines Molecüls zu berechnen, somit auch das absolute Volumen eines Molecüls, und gleichzeitig die Anzahl Molecüle in einem bestimmten Theile des Raumes. Schon früher hat man den Versuch gemacht, diese Anzahl zu bestimmen. Unter Anderen gelangt Stoney[1]) zu dem Resultat, welche sich allerdings theilweise auf eine Vermuthung von Clausius (Abhandlung XV) gründet, dass wir für permanente Gase unter dem Drucke einer Atmosphäre annehmen können, die Molecüle erfüllen nur $^1/_{1000}$ des genannten Raumes. Indessen wenn Clausius vom Volumen der Molecüle spricht, meint er achtmal das wirkliche Volumen. Die Anzahl der Molecüle in einem Cubik-Millimeter Gas bei 0^0 und 76 cm Druck schätzt Stoney auf eine Million in der 3. Potenz, also 10^{18}. Mit Hülfe des bei Luft für s gefundenen Werthes 0,000 000 28 mm ist das Volumen eines kugelförmig gedachten Molecüls

$$\frac{1}{6}\pi \,.\, 0{,}000\,000\,27^3 \text{ cmm}$$

und da wir das Gesammtvolumen aller in 1 cmm vorhandenen Molecüle zu

$$0{,}001\,976 \,/\, 4 = 0{,}000\,494 \text{ cmm}$$

fanden, wird die fragliche Anzahl durch eine $5 \,.\, 10^{16}$ ausgedrückt, ungefähr der zwanzigste Theil der Stoney'schen Zahl. Ganz gewiss müssen wir den Scharfsinn bewundern, mit dem durch einen kühnen Griff auf eine einfache Vermuthung hin eine Zahl von fast derselben Ordnung gefunden wurde, wie sie aus unseren Berechnungen folgt.

Die Berechnungsweise von Stoney und die unsrige stimmen in gewissem Sinne überein, unterscheiden sich jedoch dadurch, dass Stoney sich erst eine Vorstellung von dem mittlern Abstande der Molecüle unter den genannten Bedingungen zu machen sucht und daraus auf die Anzahl schliesst, während wir aus der Grösse eines Molecüls und dem Volumen aller die

1) Phil. Mag. **36**, p. 139.

Anzahl fanden. Umgekehrt können wir nun leicht die Grösse des mittlern Abstandes der Molecüle bei cubischer Anordnung der Theilchen bestimmen und zwar wird derselbe

$$1 / \sqrt[3]{50\,000{,}000\,000{,}000\,000}$$

oder fast 0,000 0025 mm sein. Stoney gibt dafür 0,000 001 mm.

Die Clausius'sche Vermuthung wird damit nicht ganz bestätigt; wir sahen, dass das Molecularvolumen der Luft, achtmal genommen, den $^1/_{250}$ Theil des Gesammtraumes erfüllt. Ich brauche hier kaum nochmals daran zu erinnern, dass der Einfluss dieses grossen Volumens durch den entgegengesetzten der Attraction aufgehoben wird. Daher musste auch Clausius, der den Einfluss der Anziehung ausser Acht liess, das Molecularvolumen zu klein annehmen.

Da bei allen Gasen unter denselben Bedingungen gleich viel Molecüle in demselben Raume sich befinden, so ist der letzterwähnte Abstand 25.10^{-7} mm ein allgemeines Resultat. Die Dicke der Molecüle selbst ist verschieden und darf man daher nicht für alle die Dicke zu $^1/_{10}$ des molecularen Abstandes, wie bei Luft, annehmen. Bei Wasserstoff ist sie nur $^1/_{15}$.

Es wird somit nie möglich sein, das Volumen der Luft bis auf $^1/_{2000}$ des Volumens bei gewöhnlichem Druck von 1 Atm. zu bringen. Bei Wasserstoff wird dies Grenzvolumen $^1/_{3700}$ von dem unter dem Druck einer Atmosphäre betragen.

Das absolute Gewicht von einem Atom Wasserstoff ergibt sich zu ungefähr 10^{-21} mg.

Elftes Kapitel.

Anwendung auf die mechanische Wärmetheorie.

Wir wollen zunächst an einem Beispiele den Werth unserer Betrachtungen über Gase für die mechanische Wärmetheorie nachweisen.

Man hat lange geglaubt, dass die Ausdehnung eines Gases, wenn kein äusserer Druck zu überwinden ist, ohne Wärmeverlust von Statten geht. Der bekannte Versuch von Joule hatte dies, meinte man, empirisch bestätigt. Diese Ansicht

steht auch ganz im Einklange mit der herrschenden Ueberzeugung, dass bei Gasen keine moleculare Wirkung vorhanden ist. Jedoch zufolge der oben entwickelten Betrachtungen kann dem nicht so sein. Ist das Gas auch noch so verdünnt, sodass selbst der mittlere Abstand der Molecüle den grösstmöglichsten Werth des Radius der Wirkungssphäre weit überschreitet, so muss doch die Menge der potentiellen Energie, die ein Gas besitzt, nach unseren Betrachtungen mit der Verdünnung abnehmen. Es finden ja stets Stösse zwischen den sich bewegenden Molecülen statt, im verdünnten Zustande weniger als im dichten. Und während der Zeit der Annäherung durch den Stoss, wo das eine Molecül in der unmittelbaren Nähe des andern ist, geht potentielle Energie verloren. Daraus folgt, dass bis zu sehr hohen Verdichtungsgraden die Menge der verloren gegangenen Energie der Dichte proportional sein wird. Es wird dies sofort klar, wenn man bedenkt, dass für jedes Theilchen die Anzahl der Stösse in gegebener Zeit bei demselben Körper und derselben Temperatur der Menge der in der Volumeneinheit vorhandenen Molecüle proportional ist. Bei höheren Temperaturen ist wegen der schnelleren Bewegung die Anzahl der Stösse wohl grösser, aber in demselben Maasse hat die Zeitdauer abgenommen, während der die Molecüle einander genähert sind. Man dürfte wohl hieraus wenigstens näherungsweise den Schluss ziehen, dass die Menge der potentiellen Energie nicht von der Temperatur abhängt. Gibt man dies zu, so wird man auch leicht einsehen, dass die Ausdehnung eines Gases ohne Ueberwindung äusseren Drucks Abkühlung im Gefolge haben muss, da hierbei in derselben Zeit weniger potentielle Energie verloren geht, oder mit andern Worten, dass die Ausdehnung die potentielle Energie erhöht. Schon 1854 haben Joule und W. Thomson den experimentellen Beweis für die Wahrheit dieser Folgerung unserer Theorie geliefert. Danach beobachtet man bei allen Gasen, mit Ausnahme von Wasserstoff, eine Abkühlung. Zu verwundern ist, dass diese Thatsache nicht schon lange darauf aufmerksam gemacht hat, dass selbst bei sogenannten permanenten Gasen die Erscheinungen ohne Annahme einer molecularen Anziehung sich nicht erklären lassen.

Die Hauptrolle bei der Berechnung der bei der Ausdehnung gewonnenen potentiellen Energie spielt unsere Constante a. Gerade bei Gasen sehen wir dieselbe von der zur Zeit der Stösse ausgeübten Kraft herrühren. Schon früher haben wir die Bemerkung gemacht, dass wir diese Kraft nur in der Oberfläche der Gasmenge als vorhanden betrachten dürfen, und können wir dann mit leichter Mühe einen Ausdruck für die Arbeit dieser Kraft finden. Sie selbst hat die Form a/v^2 und wird somit die durch die Vergrössernng des Volumens v_1 auf v erzeugte potentielle Energie durch:

$$\int_{v_1}^{v} \frac{a}{v^2}\, dv = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v}\right)$$

dargestellt. Sollte man gegen das Vernachlässigen der Kräfte innerhalb der Masse Bedenken haben, so mag man dieselben ruhig mit in Rechnung bringen und wird doch zu demselben Resultat gelangen. Es ist dies sofort ersichtlich, wenn wir uns die Gasmenge in einem cylinderförmigen Gefäss von constantem Querschnitt in horizontalen Schichten vertheilt denken. Die unterste, während der Ausdehnung fest gedachte Schicht zieht die zweite an, diese die dritte u. s. w. So entfernen sich bei der Ausdehnung alle Schichten von einander, aber diese Vergrösserung des Abstandes zweier Schichten ist, wie gross auch n, nur $1/n$ der Erhebung der oberen Fläche.

Die Summe aller partiellen Arbeitsmengen wird also gerade so gross sein, als wenn man allein die Anziehung der obersten Schicht in Rechnung gebracht hätte, und als Weg den Abstand, um den diese Schicht verschoben wird.

Könnte man in einem leeren Raume den Versuch anstellen, so müsste die Abkühlung des Gases der potentiellen Energie

$$a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v}\right)$$

aequivalent sein. Doch macht die Art, wie Joule und Thomson den Versuch angestellt haben, die Berechnung etwas verwickelter. Es wird dabei ein Gas unter hohem Druck p_1 durch eine poröse Wand in einen Raum von constantem Druck p gepresst. Ist v_1 das nrsprüngliche Volumen und v das Volu-

men unter dem Drucke p, so ist auf das Gas eine Arbeit $p_1 v_1$ ausgeübt und anderseits von dem Gase eine Arbeit $p v$ geleistet worden. Ist $p v$ grösser $p_1 v_1$, so wird auch dies eine Ursache der Abkühlung des Gases sein, die in Rechnung gebracht werden muss.

Nennen wir t_1 die Temperatur beim Volumen v_1 und t die Temperatur bei dem Volumen v, wobei $t_1 > t$, so bestehen die beiden Beziehungen:

$$p v + \frac{a}{v} - b p - \frac{a b}{v^2} = (1 + a)(1 - b)(1 + a t)$$

und

$$p_1 v_1 + \frac{a}{v_1} - b p_1 - \frac{a b}{v_1^2} = (1 + a)(1 - b)(1 + a t_1).$$

Die Differenz $p v - p_1 v_1$ wird fast genau:

$$p v - p_1 v_1 = -(1 + a)(1 - b)\alpha(t_1 - t) + \left\{\frac{a}{1 + a t} - b\right\}(p_1 - p).$$

Diese Menge gewonnener potentieller Energie, vermehrt um die im Innern gewonnene Menge, muss dem Wärmeverlust des Gases bei der Abkühlung aequivalent sein.

In obenstehender Gleichung ist als Einheit des Drucks der Druck einer Atmosphäre und als Volumeneinheit diejenige der Gewichtseinheit des Gases bei 0^0 unter diesem Druck angenommen. Um die Arbeit in Kilogrammmetern auszudrücken, müssen wir den Ausdruck für Luft mit 10334 / 1,293 multipliciren. So wird die gesammte gewonnene potentielle Energie gleich:

$$-\frac{10334}{1{,}293}(1 + a)(1 - b)\alpha(t_1 - t) + \left\{\frac{2a}{1 + a t} - b\right\}\frac{10334}{1{,}293}(p_1 - p)$$

Kilogrammmeter. p_1 und p bleiben auch jetzt noch in Atm. ausgedrückt.

Das Kilogr. Gas ist um $t_1 - t$ Grad abgekühlt und hat also $c_1(t_1 - t)$ Calorien abgegeben, wobei c_1 die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet. Hiermit kommen wir zu folgender Näherungsgleichung:

$$\left\{424 \cdot c_1 + \frac{10334}{1{,}293}(1 + a)(1 - b)\right\}(t_1 - t) = \left(\frac{2a}{1 + a t} - b\right)\frac{10334}{1{,}293}(p_1 - p).$$

Nun ist nach der mechanischen Wärmetheorie der Factor von $(t_1 - t)$ gleich $424 \times c$, wo c die specifische Wärme bei

constantem Druck bedeutet, und mit $a = 0{,}002\,812$ und $b = 0{,}001\,976$ für Luft und $c = 0{,}2377$ wird die letzte Gleichung ($t = 17^0$):

$$(424 \,.\, 0{,}2377)\,(t_1 - t) = \frac{10344}{1{,}293} \,.\, 0{,}00332\,(p_1 - p).$$

Ist p_1 und p in Kilogr. pro Quadratmeter gegeben, so wird diese Gleichung, bei $p_0 = 10333$:

$$t_1 - t = 0{,}265\,\frac{p_1 + p}{p_0}$$

oder bleiben p_1 und p in Atmosphären ausgedrückt:

$$(t_1 - t) = 0{,}265\,(p_1 - p).$$

Diese Gleichung, die ich hier, soweit mir bekannt, zuerst abgeleitet habe, wird durch den Versuch auf das Schlagendste bestätigt. Es finden nämlich für den Factor, den wir näherungsweise zu 0,265 berechnen, Joule und Thomson bei von 17° nicht sehr verschiedenen Temperaturen die folgenden Werthe:

0,2502 0,2637 0,2429 0,2881 0,2606 0,2531 0,2565.

Bei höheren Temperaturen muss dieser Factor abnehmen. Für 90° würden wir 0,18 finden. Joule und Thomson erhielten bei dieser Temperatur 0,206, aber auch bei höheren Drucken, für die unsere Formel nicht mehr hinreichend genau ist.

Im Allgemeinen ist bei nicht zu hohen Drucken für die verschiedenen Gase die folgende Gleichung gültig:

$$424\,c\,(t_1 - t) = \frac{10334}{1{,}293 \times d_0}\left\{\frac{2\,a}{1 + a\,t} - b\right\}\frac{p_1 - p}{p_0}.$$

Bei Kohlensäure, wo $a = 0{,}00874$, $b = 0{,}0023$, $d_0 = 1{,}525$ und $c_{18} = 0{,}192$, ergibt sich für ungefähr 18^0:

$$t_1 - t = 0{,}9\,\frac{p_1 - p}{p_0}.$$

Bei derselben Temperatur fanden Joule und Thomson einen grösseren Factor und zwar 1,15. Sie liessen jedoch nicht Kohlensäure in eine Kohlensäureatmosphäre ausströmen, sondern in eine mit der atmosphärischen Luft in Verbindung gebrachte Röhre. Doch weiss ich nicht hinreichende Gründe für die grosse Abweichung anzugeben. Bei 91,5° fanden sie 0,703, während unsere Formel 0,64 verlangt. Interessant

ist es zu untersuchen, ob bei den bekannten Versuchen von Joule eine so starke Abkühlung zu erwarten war, dass dieselbe calorimetrisch beobachtet werden konnte. Joule brachte Luft von 22 Atmosphären Spannung in ein kupfernes Gefäss von ungefähr 2,36 Liter Inhalt. Die Temperatur war ungefähr 15° und das Gewicht der Luft betrug somit circa 0,064 kg. Er liess nun durch das Oeffnen eines Hahnes die Luft das doppelte Volumen einnehmen. Wir haben hier in der That eine Ausdehnung ohne Verrichtung äusserer Arbeit. Die Abkühlung muss somit ganz der erzeugten inneren potentiellen Energie zuzuschreiben sein. Nach dem Vorhergehenden können wir dieselbe, falls v_0 das Volumen von 1 kg Luft unter dem Druck von 1 Atmosph. darstellt, aus der Formel:

$$\int_{v_1}^{v} a\, p_0 \frac{{v_0}^2}{v^2}\, dv = a\, p_0\, {v_0}^2 \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v}\right)$$

berechnen.

Es ist hier v_1 das Anfangsvolumen und $v = 2v_1$. Da v fast genau

$$= \frac{1}{11} v_0 (1 + \alpha t)$$

ist, so wird der Werth der erzeugten potentiellen Energie für den Fall, dass 1 kg Luft vorhanden war, ungefähr:

$$\frac{11 \,.\, a\, p_0\, v_0}{1 + \alpha\, t} = \frac{11 \,.\, 0{,}002812 \,.\, 10334}{1{,}293 \,.\, 1{,}055} = 234 \text{ Kilogrammmeter.}$$

Die gesammte bei dem Versuche erzeugte Energie war also ungefähr 15 Kilogrammmeter, oder es wurde eine Wärmemenge = 0,035 Calorien absorbirt.

Das Calorimeter fasste ungefähr 8 kg Wasser und lassen wir die gefundene Anzahl Calorien nur dem Wasser entnommen werden, so könnte die Abkühlung nicht mehr als 0,0045° betragen, welche Zahl noch beträchtlich erniedrigt werden muss, wenn man den Wasserwerth der Gefässe in Rechnung bringt. Nun gibt Joule als die geringste Temperaturänderung, die sein Thermometer wahrnehmen liess, $^1/_{300}$ Grad Fahrenheit an oder ungefähr 0,003 Grad Celsius; sodass selbst bei der grossen Genauigkeit, mit der er beobachtete, es nicht zu verwundern ist, dass diese Aenderung ihm entging. Hätte er

Kohlensäure genommen, so würde er wahrscheinlich die Abkühlung haben beobachten können.

Es ist leicht ersichtlich, dass die unter übrigens gleichen Bedingungen durch verschiedene Gase zu Wege gebrachte Abkühlung dem Werthe a für die einzelnen Gase proportional ist. Das Product $p_0 v_0$ ist für verschiedene Gase der Dichte umgekehrt proportional; aber da bei demselben Volumen des Gefässes das Gewicht des darin enthaltenen Gases der Dichte proportional ist, so heben diese Einflüsse einander auf. Bei Kohlensäure würde das Calorimeter um wenigstens 0,01° abgekühlt werden.

Aus alledem geht hervor, dass der 1845 von Joule ausgesprochene Satz[1]): „Es findet keine Temperaturveränderung statt, wenn man Luft sich derart ausdehnen lässt, dass sie keine mechanische Kraft zu entwickeln braucht," unrichtig ist.

Dadurch werden Joule's Verdienste keineswegs vermindert; er selbst hat, wie wir schon oben erinnerten, kurz hernach die nicht vollkommene Richtigkeit seines Satzes experimentell nachgewiesen. Man kann es sogar als einen glücklichen Umstand bezeichnen, dass Joule anfangs keine Abkühlung fand. Vielleicht hätten die Anhänger des Begriffs der „latenten Wärme" sich weniger leicht zu einer richtigeren Ansicht bekehrt, wenn nicht der Abkühlung, die ein Gas beim Verrichten äusserer Arbeit erfährt, eine absolute Nichtabkühlung beim Fehlen äusserer Arbeit hätte entgegengestellt werden können.

Indessen müssen wir doch, wenn auch der Satz seiner Zeit von grossem Werth war, bedauern, dass man so wenig beachtete, dass Joule später selbst die Unrichtigkeit seines Gesetzes nachwies. Immer noch spricht man von vollkommenen Gasen; man nennt sie zwar Idealgase, aber verfährt so, als ob die in der Natur vorkommenden Gase und Dämpfe in diesem Idealzustand sich befänden, und anstatt von der Natur gestellte Fragen zu beantworten, sieht man sich gemüssigt, Fragen zu beantworten, die man sich selbst vorgelegt hat. Gewiss ist es ein Vorzug, dass die Gesetze der mechanischen

1) Joule, Das mechanische Wärmeäquivalent, p. 68. 1872.

Wärmetheorie, gerade weil sie auf keiner der Hypothesen über die Zusammensetzung der Körper beruhen, unumstössliche Wahrheiten enthalten. Sollte man sich jedoch dadurch von einer eingehenderen Untersuchung nach dem Wesen der Körper abhalten lassen können, aus Scheu den Kreis der unumstösslichen Wahrheiten verlassen zu müssen, so würde man sich muthwillig einen Weg zu neuen Wahrheiten verschliessen.

Die Ausdehnung eines Gases in der Weise wie beim Versuch von Joule hat also eine Abkühlung zur Folge, die man wohl schwerlich calorimetrisch beobachten kann, die aber doch gross genug ist, um durch andere Methoden wahrgenommen zu werden. Das Gas kühlt sich, wenn es keine Wärme von aussen aufnimmt, um eine Anzahl Grade ab, die man nicht vernachlässigen darf. Wie wir fanden, gingen bei dem Joule'schen Versuch 0,035 Calorien verloren. Lässt man dieselben der Gasmenge entnommen werden, so muss dieses um $0{,}035/0{,}064 \times 0{,}1683$ Grad sich abgekühlt haben, und dies beträgt ungefähr 3,0° Celsius. Allgemein findet man diese Anzahl Grade aus:

$$c_1 \delta_1 = A a p_0 v_0 \left(\frac{v_0}{v_1} - \frac{v_1}{v} \right).$$

Es bedeutet hier δ_1 die Anzahl Grade, c_1 die specifische Wärme bei constantem Volumen, A das calorische Aequivalent der Arbeitseinheit; die übrigen Grössen haben die frühere Bedeutung. Vergleichen wir diese Anzahl Grade mit der Abkühlung bei der von Joule und Thomson angewandten Versuchsmethode, welche in Graden näherungsweise durch die folgende Gleichung, in der c die spec. Wärme bei constantem Druck bedeutet, ausgedrückt wird:

$$c \delta = A p_0 v_0 \left(\frac{v_0}{v_1} - \frac{v_0}{v} \right) \{2a - b\},$$

so sehen wir, dass für die Gleichheit von v und v_1

$$\frac{c_1 \delta_1}{c \delta} = \frac{a}{2a - b}$$

ist, oder:

$$\frac{\delta_1}{\delta} = \frac{a}{2a - b} \cdot \frac{c}{c_1}.$$

Bei Luft ist somit δ_1 etwas grösser als δ; dagegen bei Kohlensäure δ_1 kleiner als δ.

Bis jetzt nahmen wir zur Bestimmung von c, der spec. Wärme bei constantem Druck, den Werth an:

$$c = c_1 + A p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\alpha.$$

Der so definirte Werth ist aber nicht ganz genau, wie aus dem Folgendem erhellt

Die zur Erwärmung eines Gases bei constantem äusseren Druck nöthige Wärmemenge besteht nämlich aus drei Theilen. Zunächst die zur Vermehrung der lebendigen Kraft nöthige Wärme; dann die zur Hervorbringung von neuer äusserer potentieller Energie, und endlich die zum Erzeuge der inneren potentiellen Energie erforderliche. Die erste Grösse nennen wir $c_1 dt$; die zweite $Ap\,dv$, und die dritte $Aap_0 v_0^2/v^2 dv$. Somit:

$$c\,dt = c_1\,dt + A\left\{p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2}\right\} dv.$$

Für ein constantes p ist dv/dt gleich:

$$\frac{p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\alpha}{\left(p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2}\right) - 2 a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} \frac{v - b v_0}{v}}$$

und somit:

$$\left(p + a p_0 \frac{v_0^2}{v_0}\right) \cdot \frac{dv}{dt}$$

ungefähr gleich:

$$p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\alpha \left(1 + a \frac{p_0}{p} \frac{v_0^2}{v^2}\right)^2,$$

oder:

$$c - c_1 = A \alpha p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\left(1 + a \frac{p_0}{p} \frac{v_0^2}{v_0}\right)^2.$$

Ist der constante Druck wie gewöhnlich gleich p_0 und setzen wir $v = v_0(1 + \alpha t)$, so wird:

$$c - c_1 = A \alpha p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\left\{1 + \frac{a}{(1 + \alpha_v t)^2}\right\}^2.$$

Da wir in der lebendigen Kraft der Bewegung unser Temperaturmaass fanden, so sind wir allein dann sicher, dass c_1 constant ist, wenn die Molecüle vollkommen unveränderliche Systeme bilden. Ist c_1 nicht constant, so ist:

$$\frac{\int c\,dt}{t} = \frac{\int c_1 dt}{t} + A p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\left\{1 + \frac{2a}{1 + \alpha_v t}\right\}.$$

Die schon früher dagewesene Grösse:

$$p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)$$

ist der Grenzwerth des Productes von Druck und Volumen, auf den 1 kg Gas bei fortgesetzter Verdünnung bei 0° gebracht werden kann, wie aus unserer Gleichung:

$$p v = (1 + a)(1 - b) p_0 v_0 - a p_0 \frac{v_0^2}{v} + b v_0 p + a b \frac{p_0 v_0^3}{v^2}$$

für $v = \infty$ und $p = 0$ erhellt.

Suchen wir das Verhältniss von einem Element der inneren Arbeit zu einem der äusseren bei der Ausdehnung des Gases, so gibt uns dasselbe der Ausdruck:

$$\frac{a \frac{p_0 v_0^2}{v^2}}{p}$$

was wir, wenn wir unter α_v den Ausdehnungscoëfficient und unter v_0^1 das Volumen des Gases bei 0° unter dem Druck p, bei dem die Arbeit Statt hat, verstehen, schreiben können:

$$\frac{a}{(1 + \alpha_v t)^2} \frac{v_0}{v_0^1}.$$

Bleibt der Druck während der Ausdehnung constant, so wird sich v_0^1 für die verschiedenen Verhältnisse der elementaren Arbeitsmengen nicht ändern, wohl aber t. Um den Mittelwerth des Verhältnisses zwischen 0 und t^0 zu finden, muss man eben den Mittelwerth von $1/(1 + \alpha_v t)^2$ suchen. Derselbe beträgt angenähert $1/(1 + \alpha_v t)$. Infolge dessen ist das Verhältniss zwischen der inneren und der äusseren Arbeit gleich:

$$\frac{a}{1 + \alpha_v t} \frac{v_0}{v_0^1}.$$

Geht die Ausdehnung unter dem Druck von 1 Atmosphäre vor sich, so ist das genannte Verhältniss:

$$\frac{a}{1 + \alpha_v t}.$$

Dies macht für Luft zwischen 0 und 100° ungefähr 0,002; für Kohlensäure 0,0064. Der Werth des Verhältnisses der elementaren Arbeitsmengen bei 15° und dem Druck einer Atmosphäre beträgt für Luft 0,0025 und für Kohlensäure 0,0079. In der Méc. de la Chaleur von Verdet, p. 102,

werden die letztgenannten Verhältnisse aus den Beobachtungen von Joule und Thomson bestimmt zu 0,0020 und 0,0080.

Das nicht vollständige Zusammenfallen der theoretisch gefundenen Werthe für Luft und der von Verdet berechneten kann man wohl den vielen Vernachlässigungen zuschreiben, die Verdet bei seinen Berechnungen eintreten lässt. Was die Kohlensäure speciell anbetrifft, so haben wir schon oben nachgewiesen, dass unsere berechnete Abkühlung bei Kohlensäure nicht mit der von Joule und Thomson beobachteten übereinstimmt. Doch verbürgt mir, denke ich, die vollkommene Uebereinstimmung bei Luft die Richtigkeit der obigen Betrachtungen.

Bei dem Druck einer Atmosphäre ist das Verhältniss der beiden Arbeitsgrössen selbst für Kohlensäure noch gering. Es erhellt jedoch aus der Näherungsgleichung für dieses Verhältniss:

$$V = \frac{a}{(1 + \alpha_v t)^2} \frac{v_1}{{v_0}^1},$$

dass dasselbe bei hohen Drucken fast dem Druck proportional sein muss.

Die von uns gegebene Definition für absolute Temperatur ist nicht die einzig vorkommende. Wir setzten dieselbe der lebendigen Kraft der progressiven Bewegung proportional und leiteten aus der Gleichung der Isotherme ab, dass dieselbe in Wirklichkeit durch die Spannung einer bestimmten Gasmenge in einem unveränderlichen Volumen gegeben wird, ohne Rücksicht auf die Dichte. Wir fanden besonders die Zunahme der Temperatur der Zunahme der Spannung direct proportional. Daher Uebereinstimmung des Ganges bei allen Gasthermometern.

Thomson[1]) giebt eine andere Definition für absolute Temperatur. Er nimmt den umgekehrten Verlauf der Carnot'schen Function, indem er die Temperatur eines Körpers der abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge proportional setzt, wenn er bei constanter Temperatur nach einem umkehrbaren Process sich ausdehnt oder zusammenzieht. Obgleich jedoch Thomson meint, die so bestimmte absolute Tempe-

1) Phil. Trans. p. 351. 1854.

ratur sei von derjenigen eines Gasthermometers mit constantem Volumen verschieden, können wir doch leicht nachweisen, wie die beiden scheinbar so verschiedenen Definitionen auf dasselbe hinauslaufen. Sei dQ die Wärmemenge, die ein Gas in Arbeit umsetzt und die es somit von aussen aufnehmen muss, wenn das Volumen um dv, bei constanter Temperatur nach unserer Definition, zunimmt, so ist, da sowohl äussere als innere Arbeit zu verrichten ist:

$$dQ = A\left\{p + ap_0\frac{v_0^2}{v^2}\right\}dv.$$

Ist der Process umkehrbar, so ist p zugleich der Druck des Gases. Dann können wir aber auch an Stelle von $p + ap_0v_0^2/v^2$ zufolge der Gleichung der Isotherme:

$$\frac{p_0 v_0 (1+a)(1-b)}{(v - b v_0)}(1 + \alpha t)$$

schreiben und somit ist:

$$dQ = \frac{A p_0 v_0 (1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{1}\frac{dv}{v - b v_0}.$$

Hieraus folgt, dass bei gleichem ursprünglichem Volumen und gleicher Volumenänderung dQ proportional ist $(1 + \alpha t)$, oder der absoluten Temperatur nach unserer Definition. Es wird dann $\int dQ/(1+\alpha t)$ für einen geschlossenen Kreisprocess $= 0$ sein. Sogar von der besonderen Form, die wir für die innere Arbeit finden, ist dieses Resultat unabhängig.

Wir wollen nun noch nach unserer Theorie das bekannte Problem behandeln, wie ein Gas sich ausdehnt, wenn es weder Wärme abgiebt noch von aussen aufnimmt. Die Gleichung:

$$c_1\,dt + A\left(p + ap_0\frac{v_0^2}{v^2}\right)dv = 0$$

wird uns die gesuchte Beziehung ergeben.

Substituirt man den Werth:

$$p + ap_0\frac{v_0^2}{v^2} = \frac{(1+a)(1-b)p_0 v_0 (1+\alpha t)}{v - b v_0},$$

so erhält man:

$$\frac{c_1 \alpha\, dt}{1+\alpha t} + A p_0 v_0 \alpha (1+a)(1-b)\frac{dv}{v - b v_0} = 0,$$

oder integrirt:

$$c_1 l \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} = - A p_0 v_0 \alpha (1+a)(1-b) l \frac{v_1 - b v_0}{v_2 - b v_0}.$$

Nennen wir den Grenzwerth für c, die spec. Wärme bei constantem Druck, c_2 für $v = \infty$, so ist:

$$c_2 = c_1 + A p_0 v_0 \alpha (1+a)(1-b)$$

und somit:

$$c_1 l \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} = - (c_2 - c_1) l \frac{v_1 - b v_0}{v_2 - b v_0}$$

oder:

$$\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} = \left(\frac{v_2 - b v_0}{v_1 - b v_0}\right)^{\frac{c_2}{c_1} - 1}.$$

Diese Gleichung können wir auch schreiben:

$$\left(\frac{v_2 - b v_0}{v_1 - b v_0}\right)^{\frac{c_2}{c_1}} = \frac{\frac{1+\alpha t_1}{v_1 - b v_0}}{\frac{1+\alpha t_2}{v_2 - b v_0}} = \frac{p_1 + a p_0 \frac{v_0^2}{v_1^2}}{p_2 + a p_0 \frac{v_0^2}{v_2^2}}.$$

Daraus folgt für die Gleichung der adiabatischen Curve:

$$(v - b v_0)^{\frac{c_2}{c_1}} \left(p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2}\right) = \text{const.}$$

Dieselbe geht, wenn b und a gleich Null werden, in die Poisson'sche Formel über.

Zwölftes Kapitel.[1])

Uebereinstimmende Eigenschaften der Normalcurven des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit für verschiedene Körper und eine Andeutung für die Gestalt dieser Curven bei Gemengen.

Nach den früheren Betrachtungen hat jede Isotherme eines Körpers unterhalb der kritischen Temperatur zwei Punkte, die man als die Grenzen, bis zu denen der Körper

1) Das zwölfte und dreizehnte Kapitel enthalten die neuerdings unter den in der Ueberschrift gegebenen Titeln erschienenen Abhandlungen des Verfassers (Amsterdam 1880, herausgegeben von der K. Akad. van Wetensch.). Der Uebersetzer.

den angewiesenen Raum homogen auszufüllen im Stande ist, betrachten kann. Die Lage dieser Punkte hängt von verschiedenen Umständen ab, der Art der Wände, der Gestalt des Raumes u. s. w. Vorläufig mögen als die wichtigsten der möglichen Lagen diejenigen betrachtet werden, welche das Volumen des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit angeben, insofern es möglich ist, ohne Druckänderung von dem einen zum andern Volumen überzugehen. Hierbei liegen, wie Maxwell 1875 und Clausius später 1879 gezeigt haben, die Punkte auf derjenigen Höhe, welche als die mittlere für die Punkte der theoretischen Curve oberhalb der Abscissenaxe angesehen werden kann.

Denkt man sich den Coordinatenanfangspunkt, wie gewöhnlich, links, so hat man rechts diejenige Punktreihe, die das Volumen und den Druck des gesättigten Dampfes angibt (Taf. II Fig. 3). Mit steigender Temperatur nimmt der Druck zu, das Volumen ab. In einer bestimmten Höhe hat die Curve einen Inflexionspunkt, und in der Nähe des kritischen Punktes ist der Culminationspunkt erreicht.

In diesem Punkte vereinigt sich die Curve mit derjenigen Punktreihe, welche das Volumen der Flüssigkeit unter dem Druck des gesättigten Dampfes angibt. Diese letztere ist ein Theil der Curve, welche zunächst langsam, dann aber sehr bald schnell nach unten sinkt und im Feld der Zeichnung nur eine kleine Breite einnimmt, da das grösstmögliche Flüssigkeitsvolumen nur wenig grösser als das kleinstmögliche ist.

Eine Gleichung für diese Curve ist noch nicht gefunden. Schon lange hielt ich es für sehr wahrscheinlich, dass bei solchen Körpern, die nicht besonderen Verhältnissen unterliegen, wie Dissociation, und bei denen sich somit die Molecüle unabhängig von einander bewegen, diese Curve für alle Körper derselben Gleichung, abgesehen von den darin vorkommenden Constanten, entsprechen müsste. Und zwar würden diese Constanten nur unsere mit a und b bezeichneten sein können.

Zu wiederholten Malen versuchte ich, von der Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t)$$

ausgehend, mit Bezug auf das oben in Erinnerung gebrachte

Gesetz von Maxwell und Clausius, die Gleichung für die Curve des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, die ich der Kürze halber von jetzt an „Grenzcurve“ nennen will, festzustellen.

Zum ersten Male that ich dies nach Kenntnissnahme der thermodynamischen Oberfläche von Gibbs. Bei derselben sind Volumen, Energie und Entropie als Coordinaten gewählt und gibt dieselbe die hier besprochene Curve als den geometrischen Ort für solche Punkte, deren Tangentialebene noch in einem zweiten Punkte der Oberfläche tangirt. Doch sah ich bald ein, dass durch Zuhilfenahme dieser Oberfläche die Berechnungen nicht einfacher werden, da man gerade durch Einführung von Vereinfachungen zu derselben Behandlungsweise wieder hingeführt wird, die aus dem Gesetz von Clausius und Maxwell folgt.

Nicht nur die langwierige Berechnung und das Verwickelte der Endgleichung hielten mich von der Veröffentlichung meiner Resultate ab, sondern auch die folgende Ueberlegung. Unsere obige Gleichung hat nur Gültigkeit für Volume $> 2b$. Wendet man nun das Gesetz von Maxwell-Clausius an, so wird das Resultat doch nur für einen kleinen Theil der besprochenen Linie und zwar in der Nähe des Culminationspunktes richtig sein. Dazu sind gerade die genauesten Beobachtungen für gesättigte Dämpfe bei Drucken angestellt, die vom Culminationspunkte weit entfernt sind. Somit fehlte meiner Ansicht nach das Material zur Vergleichung.

Betreffs der Gleichung für die Curve ist meine Ansicht dieselbe geblieben. Doch habe ich für die gegenseitige Vergleichung der Curven verschiedener Körper eine Berechnung finden können, die zwar auch nur mit Sicherheit für die Punkte in der Nähe des Culminationspunktes, aber auch mit grosser Wahrscheinlichkeit für den ganzen Verlauf dieser Curven gültig ist.

Aus der Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t) \tag{1}$$

folgt für die Verhältnisse des kritischen Punktes (vgl. p. 92):

kritischer Druck $p_1 = a : 27 b^2$,
kritisches Volumen $v_1 = 3b$,
kritische Temperatur $1 + \alpha t_1 = \frac{8}{27} \frac{a}{b \cdot R}$.

Setzen wir nun:

$$p = \varepsilon p_1; \quad v = n v_1; \quad 1 + \alpha t = m (1 + \alpha t_1),$$

so wird (1) zu:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m. \tag{2}$$

Drücken wir also den Druck in Theilen des kritischen Drucks, das Volumen in Theilen des kritischen Volumens und die absolute Temperatur in Theilen der kritischen absoluten Temperatur aus, so wird die Isotherme für alle Körper dieselbe.

Das dem Körper eigenthümliche, das „specifische", ist hiermit weggefallen. Ich übergehe zunächst zahlreiche Folgerungen, und erinnere nur an die Eigenthümlichkeit, dass beim kritischen Punkt das Product aus Druck und Volumen stets derselbe Theil des aus dem Gesetze von Boyle-Gay-Lussac resultirenden sein muss.

Die durch (2) dargestellte Curve will ich die „reducirte" Isotherme nennen. Wendet man nun hierauf das Gesetz von Maxwell-Clausius an, so müssen für alle Körper natürlich dieselben Schnittpunkte gefunden werden und eine „reducirte" Grenzcurve liefern, aus der man leicht diejenige für jeden Körper ableiten kann.

Nach dem Gesetz von Maxwell-Clausius gilt, wenn mit γ das Volumen des gesättigten Dampfes, mit v das der Flüssigkeit bezeichnet wird, die folgende Gleichung:

$$p (\gamma - v) = \int_v^\gamma p \, dv$$

oder:

$$p (\gamma - v) = R (1 + \alpha t) \, \mathrm{l.} \frac{\gamma - b}{v - b} + \frac{a}{\gamma} - \frac{a}{v}.$$

Führt man hier wieder ein:

$$p = \varepsilon p_1, \quad 1 + \alpha t = m (1 + \alpha t_1), \quad \gamma = n_3 v_1 \quad \text{und} \quad v = n_1 v_1,$$

so kommt man zu:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_1 n_3}\right)(n_3 - n_1) = \frac{8}{3} m \, \mathrm{l.} \frac{3 n_3 - 1}{3 n_1 - 1}.$$

Nimmt man noch die Gleichungen:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_1^2}\right)(3n_1 - 1) = 8m$$

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_3^2}\right)(3n_3 - 1) = 8m$$

hinzu, so lässt sich durch Elimination eine Beziehung zwischen ε und m aufstellen. Drücken wir dieselbe aus durch:

$$\varepsilon = \varphi(m),$$

so ist die Form dieser Function von der Art des Körpers unabhängig oder mit anderen Worten:

„Ist für verschiedene Körper die absolute Temperatur derselbe Theil der kritischen Temperatur, so ist auch der Druck des gesättigten Dampfes für dieselben ein gleich grosser Theil des kritischen Drucks".

Wird n_1 und ε_1 eliminirt, so erhält man eine Beziehung zwischen m und n_3 und in analoger Weise durch Elimination von m und n_1 zwischen n_3 und m. Die Gleichung:

$$n = \psi(m)$$

muss dann für n wenigstens zwei Werthe haben und für alle Körper dieselbe Form besitzen. Daher der zweite Satz:

„Ist bei verschiedenen Körpern die absolute Temperatur derselbe Theil der kritischen absoluten Temperatur, so ist auch das Volumen, sowohl das des gesättigten Dampfes, wie das der Flüssigkeit, ein gleich grosser Theil des kritischen Volumens".

Analoges muss dann auch für $n_3 - n_1$ gelten. Ist:

$$n_3 = \psi_3(m) \text{ und } n_1 = \psi_1(m),$$

so muss:

$$n_3 - n_1 = \psi_2(m) \text{ sein.}$$

In derselben Weise gelangt man auch zu:

$$n = \xi(\varepsilon).$$

Das Resultat lässt sich geometrisch so ausdrücken:

„Hat man für verschiedene Körper die Grenzcurve construirt — wobei man Druck und Volumen in solchen Maassen nimmt, dass die Culminations-

punkte zusammenfallen — so fallen die Curven ganz zusammen".

Clausius[1]) hat an Gleichung (1) eine Aenderung angebracht, die zu folgender Form führt:

$$\left(p + \frac{a}{T(v+\beta)^2}\right)(v-b) = RT. \tag{4}$$

Ohne auf die Bedenken, die ich gegen diese Abänderung hege, näher einzugehen, will ich nachweisen, dass auch diese Formel genau zu den eben erhaltenen Resultaten führt.

Setzt man $v + \beta = v'$, so wird:

$$\left(p + \frac{a}{Tv'^2}\right)\left(v' - (b+\beta)\right) = RT.$$

Wird wieder kritischer Druck, kritisches Volumen, absolute kritische Temperatur mit p_1, v_1, T_1 bezeichnet, so ist:

$$p_1 = \frac{a}{27\,T_1\,(b+\beta)^2}; \quad v_1 = 3b + 2\beta; \quad T_1^2 = \frac{8}{27}\,\frac{a}{(b+\beta)R}.$$

Setzt man weiter:

$$p = \varepsilon p_1; \quad T = mT_1; \quad v = n(v_1 + \beta) - \beta,$$

so wird (4) zu:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{mn^2}\right)(3n-1) = 8m.$$

Die Anwendung des Maxwell-Clausius'schen Gesetzes gibt hier die Relation:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{mn_1n_3}\right)(n_3 - n_1) = \frac{8}{3}\,m\,\mathrm{l.}\,\frac{3n_3-1}{3n_3-1}.$$

Mit Berücksichtigung von:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{mn_3^2}\right)(3n_3 - 1) = 8m$$

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{mn_1^2}\right)(3n_1 - 1) = 8m$$

hat man wieder die obigen Sätze $\varepsilon = \varphi'(m)$ und ebenso:

$$n_3 = \psi_3(m); \quad n_1 = \psi_1(m); \quad n_3 - n_1 = \psi_2(m).$$

Da schliesslich noch:

$$n_3 - n_1 = \frac{\gamma - v}{3(b+\beta)} = \psi_2(m)$$

ist, so führt die Clausius'sche Gleichung zu dem Ergebniss,

1) Wied. Ann. 9, p. 337. 1880.

dass, wenn das Volumen ausgedrückt wird in Theilen von $b + \beta$, der Druck in Theilen des kritischen Drucks und die Temperatur in Theilen der kritischen Temperatur, dass dann die reducirten Grenzcurven für alle Körper congruent sind, ohne dass sie jedoch zusammenzufallen brauchen.

Clausius stellt seine Formel als für alle Volume gültig hin, also auch für solche Theile der Grenzcurve, die von dem Culminationspunkt weit entfernt sind. Doch ist die Bestätigung durch die Beobachtungen noch keineswegs ein sicherer Beweis für die Richtigkeit der angebrachten Aenderung.

Jedenfalls kann man, da schon zwei verschiedene Gleichungen für die Isotherme zu gleichartigen Gesetzen für die Grenzcurve führen, erwarten, dass auch bei veränderlichen Werthen von b, soweit dies nach meiner Betrachtung bei Volume unterhalb $2b$ angenommen werden muss, dieselben Gesetze für den gesättigten Dampf sich ergeben müssen, wenn nur die Veränderlichkeit bei den verschiedenen Körpern in übereinstimmender Weise vor sich geht.

Zur Prüfung, ob in der Gleichung:

$$\varepsilon = \varphi(m)$$

für alle Körper φ dieselbe Form hat, steht reichlich Material zu Gebote. Es können dazu alle Körper dienen, deren kritischer Druck und kritische Temperatur bekannt sind und für die Beobachtungen betreffs der Dampfspannungen vorliegen. Hierher gehören Kohlensäure, Aether, Salzsäure, Aethylen, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure und andere. Alkohol habe ich ausschliessen zu dürfen geglaubt, da die Daten für den kritischen Punkt so sehr abweichen, dass die Beobachter offenbar mit verschiedenen Körpern experimentirt haben. So gibt Cagniard de la Tour $p_1 = 119$, $T_1 = 532^0$, und Sajotschewsky[1]) $p_1 = 62{,}1$, $T_1 = 507{,}3^0$. Die Abweichungen können durch verschiedenen Wassergehalt verursacht sein.

Aber auch bei den anderen Körpern, für die die Beobachtungen bessere Resultate aufweisen, mag nicht vergessen werden, dass vor allem der kritische Druck für keinen Körper mit Bestimmtheit bekannt ist; nicht nur, weil die geringste

1) Beibl. 3, p. 741. 1879.

fremde Beifügung beim kritischen Punkt eine grosse Druckänderung verursacht, sondern auch weil dieser Druck nur näherungsweise bestimmt ist, da er aus dem Volumen eines permanenten Gases nach dem Boyle'schen Gesetz berechnet wurde.

So kann man vollkommene Uebereinstimmung in den folgenden Tabellen kaum erwarten. Doch ist dieselbe immerhin so gross, dass man das aufgestellte Gesetz, wenn nicht als streng gültig, so doch näherungsweise als den Verlauf der Dampfcurve bestimmend ansehen muss.

Zunächst schicke ich eine Vergleichung von Aether und SO_2 voraus, zwei Körper von sehr verschiedener Zusammensetzung. Auch die kritischen Drucke weichen stark ab. Die nöthigen Daten sind den Beobachtungen von Sajotschewsky entnommen. Dieselben geben die Dampfspannungen blos von 10 zu 10° und sind einige Werthe durch Interpolation bestimmt:

SO_2		Aether	
$p_1 = 78{,}9$,	$T_1 = 428{,}4°$	$p_1 = 36{,}9$,	$T_1 = 463°$.

Beispielsweise gibt Sajotschewsky für SO_2 $t° = 150$, $p = 71{,}45$.

Für Aether entspricht demselben Werthe von ε ein Druck 33,45 und hat nach der Tabelle Aether diese Spannung bei 183,3°. Somit ist:

$$m \text{ (für } SO_2) = \frac{273 + 150}{428{,}4} = 0{,}987$$

$$m \text{ (für Aether)} = \frac{273 + 183{,}3}{463} = 0{,}986.$$

p		$m \cdot 10^3$	
SO_2	Aether	SO_2	Aether
60	28,4	964	963
49,97	23,4	941	940
41,56	19,4	918	918
33,95	15,9	894	895
27,82	13,0	871	872
22,47	10,5	848	849
18,09	8,46	825	828
14,31	6,69	801	807
11,09	5,18	777	784
8,43	3,94	754	762

Weiter ist die Vergleichung nicht möglich, da die Beobachtungen Sajotschewsky's hier abschliessen. Wollten wir

aus denselben berechnen, bei welcher Temperatur Aether die Spannung von 3,94 Atmosphären hat, so würde man 76° finden, beobachtet sind ungefähr 79°.

Berücksichtigt man, dass bei allen Beobachtungen der Druck nicht direct, sondern aus der Volumenänderung eines Gases berechnet worden ist, so ergibt sich gewiss aus den Zahlen wenn nicht die ganz strenge, so doch eine sehr angenäherte Gültigkeit des Gesetzes.

Am besten lässt sich das Gesetz dadurch prüfen, dass man für jeden Körper aus den Werthen von ε den von m berechnet. Für einige ist dies in den folgenden Tabellen geschehen. Sämmtliche Werthe für ε und m sind mit 10^3 multiplicirt.

1) Aether[1]) ($p_1 = 36{,}9$, $T_1 = 463$).

ε_1	ε_2	m	ε_1	ε_2	m
—	1	1	139	139	784
—	865	978	108	108	763
—	726	957	82	82	741
—	605	935	61,5	61,5	719
—	505	913	45,1	—	697
—	418	892	32,3	—	676
—	344	870	22,6	—	654
275	282	848	15,4	—	633
222	226	827	10,2	—	611
177	178	806	6,6	—	590

2) Schweflige Säure, Chloräthyl ($p_1 = 52.6$, $T_1 = 455{,}6$ nach Sajotschewsky), Kohlensäure ($p_1 = 72$, $T_1 = 303{,}9$ nach Andrews).

SO_2		Chloräthyl		CO_2			
ε [1])	m	ε [2])	m	ε	m	ε	m
104,7	754	1	1	1	1	269	832
77,8	731	800	972	822 [3])	969	510 [5])	895
57,2	708	681	950	669	941	421	876
41,0	684	574	928	893 [4])	981	367	858
28,7	661	480	906	795	964	312	840
18,4	637	398	884	622	931	266	821
12,7	614	330	862	479	898	223	803
8,0	591	282	840	362	865	185	786

1) ε_1 ist nach Regnault, ε_2 nach Sajotschewsky berechnet.

1) Berechnet nach Regnault, 2) nach Sajotschewsky, 3) von 3—4 nach Andrews, 4) von 4—5 nach Regnault, 5) von 5 an nach Faraday.

Die Zahlen der einzelnen Beobachter differiren immerhin so, dass man hieraus noch nicht das Gesetz für ein nur näherungsweise gültiges erklären kann. z. B. folgt aus den Daten von Regnault für $\varepsilon = 0{,}269$ $m = 0{,}832$, und nach Faraday ist bei fast genau demselben Werth von $\varepsilon m = 0{,}821$.

Dass das Gesetz auch praktisch von Wichtigkeit ist, erhellt schon daraus, dass man die Temperatur, bei der ein Dampf eine bestimmte Spannung besitzt, berechnen kann.

Berechnen wir beispielsweise den Siedepunkt von CO_2 unter dem Druck einer Atmosphäre, wobei wir die Beobachtungen für Aetherdampf als gegeben voraussetzen. Wir müssen dann zunächst zusehen, bei welchem p die Grösse ε für Aether denselben Werth hat wie bei Kohlensäure für $p = 1$. Es ist dies der Fall bei einem Druck von 384 mm. Dabei ist die Temperatur ungefähr $16{,}9^0$ und somit $m = 0{,}625$. $0{,}625 \times 303{,}9$ gibt dann die absolute Temperatur. Wir finden $t = -83^0$. Faraday beobachtet $p = 1{,}2$ bei $t = -79^0$. Da ferner für $p = 1{,}8$, $t = -73{,}3^0$ ist, so folgt aus der Beobachtung $t = -81^0$ für $p = 1$.

Man kann auch die Formel zur Berechnung des kritischen Drucks und Volumens anwenden, sobald Beobachtungen für die Dampfspannungen vorliegen. So ist die kritische Temperatur vom Wasser nur näherungsweise bekannt und vom kritischen Druck weiss man nur, dass er ziemlich hoch sein muss. Setzt man für die kritische Temperatur $410 + 273$, so hat man die Dampfspannungen bei bestimmten Theilen von 683^0 nur mit der Dampfspannung etwa des Aethers bei denselben Theilen von 463^0 zu vergleichen.

Ist die kritische Temperatur des Wassers richtig gewählt, so muss zwischen den Dampfspannungen der beiden Körper immer dasselbe Verhältniss bestehen, und zwar dasselbe wie zwischen den kritischen Drucken.

Eine Reihe correspondirender Temperaturen sind:

für Aether $t =$	0	10	20	30	40	50
für Wasser $t =$	128	142,7	157,4	172,1	186,8	201,5

und die Dampfspannungen in Millimetern:

für Aether:	184	286	432	634	907	1264
für Wasser.	1920	2917	4330	6250	8800	12050

Hieraus folgen die Verhältnisse:

10,3 10,2 10 9,8 9,6.

Dieselben bleiben nicht gleich, sondern nehmen regelmässig ab, und ist wahrscheinlich die kritische Temperatur des Wassers zu hoch angenommen. Setzt man dafür 390°, so werden dieselben Verhältnisse:

7,63 7,6 7,5 7,52 7,55

und mit dem Werth 7,55 ist der kritische Druck des Wassers = 7,55. 36,9 = 278 Atmosph. Doch kann diese Zahl, da wir nicht bestimmt wissen, ob unser Gesetz in grösserer Entfernung vom Culminationspunkte der Grenzcurve vollkommen richtig ist, nur als eine Andeutung für die ungefähre Höhe des kritischen Drucks betrachtet werden.

Sehen wir nun weiter zu, inwiefern die Gleichung:

$$n_3 - n_1 = \psi_2(m)$$

durch die Beobachtung bestätigt wird. Zu dem Ende geben wir ihr erst eine andere Form und schreiben dafür:

$$\frac{V-v}{v_1} = \psi_2(m),$$

wo V das Dampf- und v das Flüssigkeitsvolumen bezeichnet. Nehmen wir zur Gewichtseinheit das Kilogramm, so wird $V-v$ gewöhnlich durch u ausgedrückt. v_1 ist gleich $3b$. Dabei ist die Volumeneinheit diejenige, welche der Körper bei 0° unter dem Druck von 1 Atmosph. einnimmt. Dies Volumen sei σ, dann ist:

$$\frac{u}{3b\sigma} = \psi_2(m).$$

σ ist dem Moleculargewicht μ umgekehrt proportional und daher:

$$\frac{u\mu}{b} = f(m) = F(\varepsilon).$$

In Worten:

„Die Differenz zwischen dem specifischen Dampf- und dem Flüssigkeitsvolumen, multiplicirt mit dem Moleculargewicht und dividirt durch das Volumen der Molecüle, ist bei Drucken, die gleiche Theile des kritischen Drucks sind, für alle Körper dieselbe.“

Für die Anwendung ist die letzte Form die geeignetste, während die erstere das Gesetz in einfacher Gestalt wiedergibt.

In der Nähe des Culminationspunktes der Grenzcurve sind äusserst wenig Beobachtungen gemacht und müssen wir uns daher mit der Vergleichung anderer Theile der Curve begnügen. Um dabei von einer noch nicht genau bestimmten Grösse Gebrauch machen zu müssen, lassen wir b vorläufig ausser Acht. Wir sehen also zu, ob für zwei Körper die Werthe von u immer dasselbe Verhältniss besitzen. Und zwar zuerst bei Aether- und Wasserdampf, für welchen letztern 390^0 als kritische Temperatur angenommen wird. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate; die Columne t enthält diejenigen Temperaturen des Aethers, welche den t_1 des Wasserdampfes correspondiren, u und u_1 sind die für diese Temperaturen den Tabellen von Zeuner entlehnten Werthe, deren Verhältniss die letzte Columne enthält.

t	t_1	u	u_1	
0	118	1,272	0,924	1,37
10	$132^1/_3$	0,839	0,611	1,37
20	$146^2/_3$	0,571	0,418	1,36
30	161	0,398	0,293	1,36
40	$175^1/_3$	0,285	0,210	1,36
50	$189^2/_3$	0,209	0,155	1,35
60	204	0,156		

Da nun $$\frac{u\mu}{b} = \frac{u_1\mu'}{b'}$$ ist, so können wir auch aus dem Werthe des Verhältnisses b berechnen. Es ist $\mu = 18$, $\mu' = 74$, somit $b = b'/5{,}5$. Wir werden gleich aus den Beobachtungen von Sajotschewsky b' zu 0,00575 bestimmen, so dass b für Wasser = 0,00105 wird.

Die Richtigkeit des Werthes für b können wir dadurch prüfen, dass wir mit demselben aus der Gleichung $p_1 = a/27\,b^2$ den kritischen Druck für Wasserdampf berechnen. Da a/b aus der kritischen Temperatur zu 8,2 gefunden wird, so erhalten wir $p_1 = 289$, eine Zahl, die von der oben gegebenen 278 Atm. nicht allzusehr abweicht. Auch mit solchen Körpern, für die b vorher bestimmt werden kann, lässt sich eine Prüfung der

Formel $u\mu : b = f(m)$ vornehmen. Zunächst geben wir eine Reihe von beobachteten kritischen Temperaturen und Drucken und die daraus berechneten Werthe für b. Die Namen der Beobachter sind abgekürzt: A. = Andrews, S. = Sajotschewsky, H. = Hannay, C. = Cagniard, W. = van der Waals, An. = Ansdell, J. = Janssen.

		p_1	t_1	$b.10^5$
Kohlensäure . .	A.	73	30,9	200
Aether	S.	36,9	190	575
CS_2	S.	74,7	271,8	334
SO_2	S.	78,9	155,4	249
Alkohol	S.	62,1	234,3	374
„	H.	65	234,6	356
„	C.	119	256	203
Chloräthyl . . .	S.	52,6	182,5	397
Benzol	S.	49,5	280,6	513
Aceton	S.	52,2	232,8	444
„	S.	60	237,5	390
Chloroform . . .	S.	54,9	260	444
C_2H_4	W.	58	9,2	223
ClH	An.	86	51,25	173
C_2H_2	An.	68	37	209
CCl_4	H.	58,1	277,9	436
CS_2	H.	77,9	273	321
Stickoxydul. . .	J.	73,07	36,4	194

In der folgenden Tabelle haben wir für eine Reihe übereinstimmender Drucke, p in Millim., den Tabellen von Zeuner die Werthe von u entnommen, die beiden folgenden Zeilen enthalten μ, das Moleculargewicht, und b, die fünfte, mit x bezeichnete ist der Quotient $u\mu/b$. Die drei letzten Zeilen gehören in ganz analoger Weise zusammen.

	Aether	Alkohol	Aceton	Chloroform	CCl_4
p	4953	8325	6982	7400	7826
u	0,056	0,058	0,056	0,027	?
μ	74	46	58	119,5	154
$b.10^5$	575	374	444	444	436
x	721	714	731	727	
p	2476	4162	3491	3700	3913
u	0,113	0,118	0,113	0,053	0,036
x	1455	1451	1476	1430	1300

Auch bei anderen in gleicher Weise reducirten Drucken findet das Gesetz Bestätigung. Man sieht aber auch, dass CCl_4 und CS_2 abweichen. Berücksichtigen wir jedoch, von wieviel Bestimmungen die hier zum Vergleich herangezogenen Grössen abhängig sind, so wird man auch jetzt noch nicht die gegebenen Gleichungen als blos näherungsweise richtig betrachten können.

Geht man von der Clausius'schen Gleichung der Isotherme aus, so wird an den vorhergehenden Betrachtungen wenig zu ändern sein. Es muss dann $u\mu/(b+\beta)$ für gleiche reducirte Drucke oder Temperaturen gleich sein. Auch wird die Grösse $(b+\beta)$ aus den Daten des kritischen Punktes in derselben Weise wie b berechnet, nur mit dem Unterschiede, dass unser b viermal das Volumen der Molecüle bedeutet, während bei Clausius diese Grösse erst um die Unbekannte β vermindert werden muss, um ein Maass für das Volumen der Molecüle abzugeben.

Noch einige andere Eigenschaften der verschiedenen Grenzcurven lassen sich ableiten. So wird das Product pu bei gleichen reducirten Temperaturen einen Maximalwerth aufzuweisen haben. Doch kann man bei der Unsicherheit in den Werthen für pu hierfür nur eine annähernde Bestätigung erwarten. Bei 4 Körpern haben die Zeuner'schen Tabellen diesen Maximalwerth; für Aether bei einer bestimmten reducirten Temperatur ungefähr gleich 0,8. Fast denselben Werth gibt Aceton, CCl_4 und CS_2 und zwar 0,8, 0,73, 0,74.

Sind unsere Gleichungen richtig, so lässt sich auch eine Beziehung zwischen der latenten Dampfwärme verschiedener Körper finden.

Setzt man nämlich in der bekannten Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{ATu}$$

für p, T, und u successive εp_1, $m T_1$, $\varphi(m) b/u$, so wird:

$$\frac{d\varepsilon}{dm} = \frac{8.273}{A} \cdot \frac{r\mu}{T_1} \cdot \frac{1}{\varphi(m)}.$$

Da nun bei gleichem m oder bei gleich reducirter Temperatur $d\varepsilon/dm$ gleich gross sein muss, so ist auch:

$$\frac{r\mu}{T_1} = F(m)$$

und muss wieder F für alle Körper gleich sein.

Diese Beziehung erinnert an den Depretz'schen Satz. Man kann nämlich die letzte Gleichung in der Form schreiben:

$$\frac{r}{u\,p_1} = \psi(m).$$

Nach Depretz ist r/u für alle Körper bei den Temperaturen gleicher Dampfspannung gleich. Nach unserer Gleichung muss r/u bei gleichen reducirten Temperaturen dem kritischen Druck proportional sein. Wir wollen einige Zahlen geben, um darzuthun, in wie weit die Formel:

$$\frac{r\,\mu}{T_1} = f(m) = \varphi(\varepsilon)$$

den Beobachtungen entspricht.

Die folgende Tabelle gibt für mehrere Körper r bei p in Atm.; die Zeile y enthält den Quotienten $r\,\mu / T_1$.

	Wasser	Aether	Aceton	Chloroform	CCl_4	CS_2
p	7,5	1	1,41	1,49	1,57	2,03
r	489	90	126,5	60	45	82
y	1,35	1,31	1,44	1,35	1,34	1,15

Diesen Zahlen nach zu urtheilen scheinen die gefundenen Gesetze für Punkte, die weit von dem Ende der Dampf- und Flüssigkeitscurve liegen, nur näherungsweise zu gelten. Beobachtungen in der Nähe der Grenze liegen nicht vor. Sicher haben die empirischen Formeln für die latente Wärme für hohe Temperaturen keine Giltigkeit mehr. So gibt es keine einzige, die für die kritische Temperatur den Werth $r = 0$ liefert, selbst nicht annähernd.

Es muss noch bemerkt werden, dass das Gesetz für r bei allen Körpern eine gleichartige Abhängigkeit von m verlangt. Auch dies bestätigen die empirischen Formeln nicht; indessen kann dies auch nach dem eben Gesagten nicht erwartet werden.

Man hat neuerdings zu wiederholten Malen die Dampfspannungen verschiedener Körper verglichen, um aus den Eigenschaften des einen Dampfes auf die des andern schliessen zu können. So hat besonders Winkelmann[1]) eine für verschie-

1) Wied. Ann. 9, p. 208. 1880.

dene Dämpfe giltige Gleichung von ganz derselben Form, nur mit verschiedenwerthigen Constanten gegeben. In derselben kommen nicht zwei der Grössen p, v, T vor, sondern 3, und zwar t, p und die Dichte oder v. Wenn man die von Winkelmann mit d_n/d bezeichnete Grösse aus den Gleichungen für die kritische Temperatur verschiedener Körper berechnet, so findet man nicht 8/3, sondern eine viel kleinere Zahl. Damit ist schon hinlänglich bewiesen, dass dies Gesetz nur näherungsweise Theilen der Dampfcurve, die von dem Ende hinreichend weit entfernt sind, entsprechen kann.

Auch das von Dühring[1]) und in ganz ähnlicher Weise von Mondésir[2]) aufgestellte Gesetz kann keine durchgreifende Giltigkeit haben, da es auf die durchgehends vorhandene Ungleichheit des kritischen Druckes keine Rücksicht nimmt. Doch geht dasselbe in das von mir entwickelte über, sobald man für gleichen Druck nur gleichen reducirten Druck setzt. Denn bei gleichem reducirten Druck besteht zwischen t_1 und t_2 die lineare Gleichung:

$$\frac{1+\alpha t_1}{T_1} = \frac{1+\alpha t_2}{T_2},$$

welche in der Form:

$$t_1 = r + q\,t_2$$

das Dühring'sche Gesetz wiedergiebt.

Würden zwei Körper denselben kritischen Druck haben, so wäre mein Gesetz mit dem von Dühring identisch. Das ist angenähert bei Kohlensäure und Stickoxydul der Fall. Die kritische Temperatur von CO_2 ist 303,9°, die von N_2O 309,4° und wird somit, wenn t_1 die Temperatur für CO_2, t_2 die für N_2O bezeichnet:

$$273 + t_2 = 1{,}0181\,(273 + t_1)$$

oder:

$$t_2 - t_1 = 4{,}9 + 0{,}0181\,t_1.$$

$0{,}0181\,t_1$ kann erst, wenn t_1 von 0° sehr verschieden ist, in Betracht kommen und folgt daraus, dass bei diesen beiden Körpern zwischen den Temperaturen gleicher Spannung un-

1) Wied. Ann. 11, p. 163. 1880.
2) Beibl. 5, p. 52. 1881.

gefähr ein Unterschied von 4 bis 5° besteht. Nach den Beobachtungen von Faraday ist:

p	t_1	t_2
73	+ 30,4	+ 36,4
30,7	— 6,7	— 1,6
26,8	— 12.2	— 6,7
19,4	— 23,3	— 17,9
5,3	— 56,7	— 51,5
2,8	— 67,8	— 64,3

Für noch niedrigere Temperaturen würde, soweit wir uns da noch ganz auf die Richtigkeit der Beobachtungen verlassen können, das Gesetz seine Gültigkeit verlieren.

Dass das Dühring'sche Gesetz bei den vielfachen Uebereinstimmungen wenigstens für einen Theil der Grenzcurve den Beobachtungen entsprechende Werthe gibt, ist zu erwarten, folgt aber lediglich aus der Beziehung zwischen p und t für jeden Körper, die denn auch von Dühring angenommen wird.

Dasselbe ist aber nicht für andere Theile der Curve geprüft worden und wird bis zum Culminationspunkte derselben nicht mehr giltig sein.

Man wird so im Allgemeinen als ohne rationelle Bedeutung alle Beziehungen verwerfen müssen, aus denen Eigenschaften für gleiche Spannungen oder gleiche Temperaturen folgen. Denn da im Allgemeinen der kritische Druck verschieden ist, kann niemals eine allgemein gültige Beziehung bei gleicher Spannung vorhanden sein. Steht der eine Körper unter dem kritischen Druck, der andere nicht, so muss nothwendig eine solche Relation fallen gelassen werden. Gewiss genügt das Gesagte, um vielen der gegebenen Beziehungen einen grossen Theil ihrer Bedeutung zu nehmen.

Ein Gesetz, dass durch unsere Betrachtungen eine sichere Grundlage gewinnen kann, ist das Kopp'sche zur Bestimmung des Molecularvolumens. Dasselbe scheint mir aus zwei von einander unabhängigen zu bestehen, von denen jedes für sich wieder auf einer Hypothese beruht. Zuerst, dass man durch Multiplication des Raumes, den ein Gramm der Flüssigkeit einnimmt, mit dem Moleculargewicht ein relatives Maass für die Grösse der Molecüle erhält. Offenbar ist das, sowohl wenn alle Molecüle gerade aneinander liegen, richtig, als auch

wenn das Volumen genau ein gleich grosses Vielfaches des Molecularvolumens ist. Auf diese letzte Hypothese stützt sich das Kopp'sche Gesetz, doch fehlt es bis jetzt an einem Beweise dafür.

Ein indirecter Beweis ist in gewissem Sinne der zweite Theil des Gesetzes der dadurch, dass er den Atomen bestimmte relative Grössen zuerkennt, das Molecularvolumen berechnen lässt.

Aus der Gleichung:

$$n = \psi(m),$$

in der $n = v\mu : b$ ist, wobei wieder b viermal das Molecularvolumen darstellt, folgt unmittelbar:

$$\frac{v\mu}{b} = \psi(m)$$

als Ausdruck des Kopp'schen Gesetzes, nur ist das Volumen v nicht bei Temperaturen gleicher Dampfspannung, sondern bei Temperaturen gleicher reducirter Dampfspannung zu nehmen. Gewöhnlich wird das Kopp'sche Gesetz nur bei der Spannung von 1 Atmosph. angewandt, und werden daher die Abweichungen unbedeutend sein. Indessen müsste man der Bestimmung von b durch den kritischen Punkt den Vorzug geben, wenn nicht auf der andern Seite durch die geringste Beimengung eines andern Körpers der kritische Druck in merklicher Weise verändert würde.

Die bisherigen Resultate beziehen sich auf Körper, bei denen man auf nahezu vollkommene Reinheit rechnen kann. Die Curve, die dann die Grenze angibt, bei welcher der Raum homogen erfüllt ist, kann als die Normale betrachtet werden. Indessen bei vielen Verhältnissen wird diese Grenzcurve in merklicher Weise abweichen; besonders dann, wenn man es nicht mehr mit einem homogenen Körper, bei dem alle Molecüle einander gleich sind, zu thun hat, sondern mit einem Gemenge. Wenn auch noch keine Beobachtungen vorliegen, die die Existenz einer derartigen Curve ausser Zweifel stellen, so gibt es doch meines Erachtens theoretische und empirische Thatsachen genug, um sie höchst wahrscheinlich zu machen. Schon lassen sich einige Andeutungen über die Richtung der

Abweichung von der normalen Grenzcurve geben; einer weiteren Untersuchung mag eine genauere Feststellung derselben vorbehalten bleiben.

Bis jetzt hat man bei einem Gemenge von zwei oder mehr Körpern ein für jeden Bestandtheil von den andern fast ganz unabhängiges Verhalten angenommen. Diese Betrachtungsweise findet ihren schärfsten Ausdruck in dem Dalton'schen Gesetze für Gasgemenge. Man betrachtete sie als verschiedene Individuen — doch sollte ich meinen, man müsste zu befriedigenderen Resultaten führen, wenn man umgekehrt das Gemenge als ein Individuum ansieht. Dafür spricht zunächst, dass ein Gemenge ebensogut wie ein einfacher Körper eine kritische Temperatur hat, oberhalb deren alle Volume, bei denen der Raum homogen erfüllt ist, möglich sind. Natürlich hängt dieselbe mit denjenigen der Bestandtheile des Gemenges zusammen und mit dem Verhältniss, in dem dieselben vorkommen, ist jedoch von denen für die einzelnen Bestandtheile verschieden. Einige Beobachtungen lassen es mir als wahrscheinlich erscheinen, dass die kritische Temperatur eines Gemenges selbst ausserhalb derjenigen der Bestandtheile liegen kann.[1])

Oberhalb dieser Temperatur verhält sich also das Gemenge wie ein homogenes Ganze. Die Form der Isotherme scheint entweder mit der eines einfachen Körpers vollständig zusammenzufallen oder ihr doch in den Hauptzügen zu folgen. Die Beobachtungen über die Zusammendrückbarkeit der Gase und den Einfluss der Temperatur sind vornehmlich mit einem Gemenge, Luft, angestellt, und haben dieselben mit einem einfachen Körper soviel Uebereinstimmung bewiesen, dass man fast vergessen könnte, Luft als ein Gemenge zu betrachten.

Es gibt für jede Art der Zusammensetzung bestimmte Werthe von a und b, die natürlich wieder mit den Werthen für die Bestandtheile und mit der Art der Zusammensetzung in Beziehung stehen. So muss denn auch ganz in derselben Weise der kritische Punkt von a und b abhängen, wie dies bei

1) Diese Betrachtungen über Gemenge stimmen mit den Resultaten der experimentellen Untersuchungen von Cailletet und Hautefeuille (C. R. 92, p. 901. 1881) überein. Der Uebersetzer.

einfachen Körpern der Fall ist. Gerade so, wie bei letzteren unterhalb der kritischen Temperatur ein Theil der Isotherme wegen des labilen Gleichgewichts nicht zu verwirklichen ist, ist dies auch bei einem Gemenge der Fall. Rechts und links davon kann der Raum wieder homogen erfüllt sein.

Sind diese Betrachtungen richtig, so muss ein Gemenge, mag man es nun in einen sehr grossen oder in einen sehr kleinen Raum bringen, sich homogen verhalten. Für grosse Volume ist dies allgemein bekannt und kann also bei jeder Temperatur ein Gemenge von zwei Gasen oder Dämpfen einen grossen Raum gleichmässig anfüllen. Anfangs glaubte ich, dass für sehr kleine Volume keine Versuche vorlägen und unterwarf daher Luft und Kohlensäure, dann auch andere Gemenge in beliebigen Verhältnissen einer experimentellen Untersuchung mit der Cailletet'schen Pumpe.

Ein Gemenge von 9 Volumen CO_2 und 1 Volumen Luft hatte die kritische Temperatur von 25° und den kritischen Druck 77,5 Atmosph. Bei 23,5° und $p = 73$ fand eine Trennung in zwei Theile statt. Wurde das Volumen weiter vermindert, so nahm der Druck zu und erst bei 95 Atmosph. war wieder Homogeneität vorhanden. Entsprechende Werthe sind 20,4°, 72 Atmosph., 103 Atmosph.; ferner war dies Gemenge homogen bei 19,2° und 106 Atmosph., ebenso bei 2° und 145 Atmosph.

Bei einem Gemenge von 7 Vol. CO_2 und 3 ClH ergaben sich folgende Resultate:

kritische Temp. = 31,6° kritischer Druck = 90 Atmosph.

	Condensation	Homogeneität
$t = 22{,}5°$	$p = 69$	115
$t = 0$	$p = 39$	150

Später fand ich, dass dieses Phänomen schon von Cailletet beobachtet worden war.[1])

Derselbe fand bei einem Gemenge von 5 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft das Wiedereintreten der Homogeneität bei:

$t = 5{,}5°$	10	13	18	19
$p = 132$	124	120	113	110

1) Beibl. 4, p. 322. 1880.

Auch die Versuche von Hannay[1]) über die Löslichkeit fester Körper in Gasen können als Stütze für diese Betrachtungen dienen.

Für den ersten Augenblick befremdet es, dass der Druck, bei dem Homogeneität wieder eintritt, mit abnehmendem t wächst. Doch lässt sich dafür leicht eine Erklärung finden.

Denken wir uns ein Gemenge CO_2 und Luft unterhalb der kritischen Temperatur zusammengedrückt. Erst ist das Volumen gross und der Raum gleichförmig angefüllt; dann kommt man zu einem Volumen, bei dem sich die Scheidung in zwei Theile, von grösserer und geringerer Dichte, vollzieht. Eben in Folge dessen haben die beiden Theile auch noch einen anderen Unterschied aufzuweisen, auch die Zusammensetzung ist nicht mehr dieselbe. So wird der Theil mit der grösseren Dichte hauptsächlich aus CO_2 bestehen, gemengt mit wenig Luft; Luft ist dagegen beträchtlich mehr in dem Theil mit der geringeren Dichte. Mit der Verkleinerung des Volumens ändert sich auch die Zusammensetzung. Die Flüssigkeit wird lufthaltiger, die Luft mehr kohlensäurehaltig. Bei gesteigertem Druck ist schliesslich die Zusammensetzung der beiden Theile wieder gleich, und man hat eine homogene Masse.

Die Grenzpunkte liegen nun auf der Isotherme nicht in derselben Höhe, sondern höher auf der Seite des kleineren Volumens. Die theoretische Isotherme wird hier nicht von einer geraden Linie parallel der Volumenaxe geschnitten, sondern von einer krummen. Die Gestalt derselben genau anzugeben, scheint mir vorläufig noch kaum thunlich. Dieselbe wird von den Bestandtheilen und der angewandten Menge abhängen. Indessen folgt doch soviel aus dem Vorhergehenden, dass der linke Theil der Grenzcurve nach oben gebogen ist.

Wäre man über die Gestalt der Curve im Klaren, so könnte man auch die Höhe, in der sie oberhalb der Abscissenaxe gezogen werden muss, angeben. Der mittlere Druck auf der theoretischen Isotherme und auf der empirischen muss wieder gleich gross sein. Denkt man sich einen einfachen Körper mit denselben Werthen von a und b wie das homo-

1) Beibl. 4, p. 771. 1880; vergl. auch Kundt, Wied. Ann. 12, p. 538. 1881.

gene Gemenge, so würde die empirische Isotherme eine gerade Linie sein, die auch derselben Eigenschaft genügt. Die Curve, die das Gemenge, solange es nicht homogen ist, beschreibt, muss somit auf der rechten Seite der Isotherme tiefer schneiden, als dies bei einem homogenen Körper die gerade Linie thut. Dafür an der linken Seite um so höher.[1])

Es ergeben sich hieraus verschiedene Eigenschaften für die reducirte Grenzcurve von einem Gemenge im Vergleich zur Normalen. Die rechte Seite hat mit der Normalen viele Aehnlichkeit, doch ist bei gleichem m der Werth ε kleiner. Besonders wird dies beim Culminationspunkte der Fall sein, sich aber in weiterer Entfernung weniger bemerkbar machen. Beim kritischen Punkt, dem Endpunkt der Normalen, werden die beiden Curven einen Punkt gemein haben; aber von da an beginnt die abweichende anstatt zu fallen zu steigen, oder allgemeiner gesprochen sie fällt weniger schnell als die Normale.

In den oben mitgetheilten speciellen Fällen bemerkt man sogar eine starke Steigung. Die Discussion der Frage, ob diese Steigung mit stets abnehmender Temperatur immer beibehalten wird, ist sehr wichtig. Wahrscheinlich ist dieselbe eine vorübergehende und bei einer bestimmten Temperatur ist der wieder Homogeneität hervorbringende Druck ein Maximum. Es passt dies besser zu dem Bild einer Abweichung von der Gestalt der Normalen. Experimentell ist mir die Nachweisung des Maximums bis jetzt nicht gelungen. In den obigen Beispielen muss dazu jedenfalls eine sehr niedrige Temperatur gehören. Ich setzte daher eine bestimmte Menge Wasser und Aether hohen Drucken aus, um ein Gemenge mit höherer kritischer Temperatur zu haben, bei dem die gewöhnliche Temperatur eine niedrigere reducirte ist. Aber wenn auch der Meniscus in der Grenzfläche verschwindet und durch eine vollständige Ebene

1) Diesen Betrachtungen zufolge wird der kritische Punkt eigentlich bei Gemengen in viel complicirterer Weise gefunden werden, als bei einfachen Körpern. Es ist nämlich der Punkt, in dem die empirische Druckcurve, wie sie in der Nähe der kritischen Temperatur gestaltet ist, drei zusammenfallende Punkte mit der kritischen Isotherme gemein hat. Hieraus dürfte folgen, dass wir der kritischen Daten für Luft, wie wir dieselben früher berechnet haben, nicht so ganz sicher sind.

ersetzt wird, so sieht man doch noch deutlich bei 300 Atmosph. eine Grenze zwischen den beiden Flüssigkeiten. Doch schien mir aus dem Versuch hervorzugehen, dass für Wasser und Aether die gewöhnliche Temperatur schon auf dem wieder fallenden Theil des einen Zweiges liegt. Bei einigermassen rascher Erwärmung trübt sich das Wasser, welche Trübung bei zunehmendem Druck wieder verschwindet. Selbstverständlich ist die Trübung durch Ausscheidung von Aether verursacht. Somit scheint bei höheren Temperaturen Herstellung des homogenen Gemenges einen grösseren Druck zu verlangen. Es beweisen dies auch die unter dem Namen der Lösung von Gasen bekannten Phänomene.

Man kann also auch bei Gemengen eine Grenzcurve angeben, die erst bei Volumen unterhalb des kritischen hoch oberhalb der Abscissenaxe liegt, bei sehr niedriger Temperatur sich aber jedenfalls wieder der Abscissenaxe nähert und dieselbe erreicht. Daraus folgt der Satz:

„Alle Körper können sich mit einander mengen, sobald der Druck einen gewissen Werth übersteigt.“ Zum experimentellen Beweis dieses Satzes wird man manchmal sehr hohe Drucke, manchmal sehr niedrige Temperaturen anwenden müssen. Selbstverständlich kann in vielen Fällen der Uebergang in den festen Zustand störend auftreten. Andererseits muss man solche Gemenge suchen, bei denen der betreffende Druck bei gewöhnlicher Temperatur nicht einen allzu hohen Werth hat, also bei denen schon bei gewöhnlichem Druck Neigung, ein Gemenge zu bilden, vorhanden ist.

Derartige Gemenge scheinen mir die von Alkohol, Aether und Wasser zu sein; ich konnte dieselbe bis jetzt aber nicht untersuchen. Löst man nämlich eine bestimmte Menge Aether in Alkohol, so kann man durch Zufügen von Wasser bewirken, dass bald ein homogenes Gemenge, bald Trennung in zwei Schichten eintritt. An der Grenze scheidet sich beim Zugiessen von einigen Tropfen Wasser eine grosse Menge aus, aber durch einen Tropfen Alkohol ist die Homogeneität wieder herzustellen.

Die erwähnte Eigenschaft, dass für den den Beginn der Verdichtung angebenden Zweig der Curve besonders in der Nähe des Culminationspunktes für bestimmte Werthe von m ein

kleineres ε gefunden wird, beweisen die folgenden Zahlen, die die Resultate für ein Gemenge von 7 Vol. CO_2 und 3 Vol. ClH wiedergeben ($t_1 = 31{,}6$, $p_1 = 90$).

t	p	ε	m
31°	82	0,91	0,998
27	75	0,83	0,985
23,6	69	0,77	0,975
19	63,5	0,70	0,956
16,2	58,5	0,65	0,949
13,2	54,5	0,60	0,939
10,6	51,5	0,57	0,931
8,5	48	0,53	0,924
0	39	0,43	0,897

Vergleicht man diese Zahlen mit den obigen (p. 132), so ist wirklich ε im Anfang viel kleiner. Bei $\varepsilon = 0{,}6$ hat man schon wieder eine solche Uebereinstimmung, dass die Unterschiede von da an unbedeutend sind.

Wenn ich auch im Allgemeinen empirischen Formeln wenig Werth zuerkenne, habe ich doch in der Absicht, die gefundenen Gesetze noch besser mit den Beobachtungen vergleichen zu können, für die Relation $\varepsilon = \varphi(m)$ eine empirische Gleichung aufzustellen gesucht, nämlich:

$$-\log \varepsilon = f\frac{1-m}{m},$$

wo f eine Constante ist. Die Werthe derselben für Aether aus den Beobachtungen von Regnault und Sajotschewsky habe ich in der folgenden Tabelle berechnet. p_1 ist wieder zu 36,9, T_1 zu 463° als genau bestimmt angenommen worden. Die mit * bezeichneten Werthe sind nach den Daten von Sajotschewsky, die übrigen nach Regnault berechnet.

t	f	t	f	t	f
−20°	3,154	50	3,10	120	3,15
−10	3,147	60	3,10	130	3,13*
0	3,14	70	3,10	140	3,11*
10	3,13	80	3,10	150	3,13*
20	3,12	90	3,11	160	3,14*
30	3,13	100	3,12	170	3,08*
40	3,11	110	3,13	180	2,84*

Nur der letzte Werth weicht merklich ab. Man bedenke indessen, dass wenn T_1 nicht ganz genau bestimmt ist, dies in der Nähe dieser Temperatur von grossem Einfluss sein muss. Man braucht nur bei 180° an Stelle von $p = 31{,}9$ zu setzen 31,5, um die Constante 3,1 wieder zu erhalten.

Setzt man für ε und m die Werthe p/p_1 und T/T_1, so muss die allgemeine Gleichung für Körper, die keinen besonderen Verhältnissen wie Dissociation etc. unterliegen, sein:

$$-\log \frac{p}{p_1} = f \frac{T_1 - T}{T}$$

f muss für alle Körper denselben Werth besitzen. In wie weit die Beobachtung dies bestätigt, will ich dadurch nachzuweisen versuchen, dass ich f auf indirecterem Wege berechne. Aus der letzten Gleichung folgt:

$$\frac{dp}{dT} = f.l.10 . \frac{p T_1}{T_2}$$

und da

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{A T u}$$

so ist auch:

$$\frac{A p u}{r} = \frac{1}{f.l\,10} \frac{T}{T_1}.$$ [1])

Nun hat Zeuner für mehrere Körper die Werthe von $Apu:r$ in seinen Tabellen gegeben. Nimmt man dieselben als richtig an, so hat man eine Gleichung zur Berechnung von f. Für Aetherdampf habe ich fast durchgängig etwas grössere

---

1) Diese Gleichung zeigt, dass das Verhältniss zwischen der äusseren Arbeit und der latenten Wärme bei Dämpfen blos von dem Theile abhängt, den die absolute Temperatur von der absoluten kritischen Temperatur selbst beträgt. Dies Verhältniss hat seinen Maximalwerth bei der kritischen Temperatur, ungefähr 1/7. r und u sind bei dieser Temperatur Null, aber das Verhältniss hat einen bestimmten, für alle Dämpfe gleichen Werth. Da

$$\frac{r}{A p u} = \frac{T}{p} \frac{dp}{dT}$$

ist, so folgt gleichzeitig, dass bei der kritischen Temperatur nicht, wie man leicht annehmen könnte, $dp/dT = 0$ ist. Denkt man sich also auf der thermodynamischen Oberfläche die Curve des gesättigten Dampfes gezeichnet, so ist $p = \varphi(T)$ die Projection dieser Curve auf die (p, T) Ebene. Diese Projection hat daher einen parasitischen Zweig.

Werthe gefunden, wie oben; doch ist der Unterschied gering. Auf andere Körper angewandt, findet man:

Wasser ($T_1 = 663$):		Chloroform:		Aceton:		Kohlensäure:	
0°	$f = 3{,}4$	0°	3,3	0°	3,8	0°	2,9
100°	3,1	160°	2,7	140°	3,0		
209°	3,0						

Auch die Constanten der empirischen Formel von Magnus für Wasserdampf und von Sajotschewsky für Aetherdampf können zur Bestätigung der Behauptung dienen, dass f wenigstens näherungsweise für alle Körper gleich gross ist.

Die erwähnten Gleichungen haben die Form:

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{c\,t}{q+t},$$

und es lässt sich leicht ableiten, dass c fast genau den Werth $f\,T_1 / 273$ haben muss. Nach Magnus ist c bei Wasserdampf $= 7{,}4475$, und nach Sajotschewsky bei Aetherdampf $= 5{,}1964$. Hieraus:

$$f = (273 : 663) \times 7{,}4475 = 3{,}06,$$

und:
$$f = (273 : 463) \times 5{,}1964 = 3{,}065.$$

Für Benzol finde ich aus den Beobachtungen von Sajotschewsky $f = 2{,}94$.

Die folgende Tabelle enthält die mit Hülfe der Gleichung

$$-\log \frac{p}{49{,}5} = 2{,}94\ \frac{280{,}6 - T}{T}$$

nach den Daten von Sajotschewsky berechneten Werthe. p_1 ist der berechnete, p_2 der beobachtete Druck, A die Differenz beider.

f	p_1	p_2	A
270	43,37	43,30	+ 0,07
260	38,28	38,25	+ 0,03
250	33,35	33,65	− 0,30
240	28,92	29,12	− 0,20
230	25,06	24,98	+ 0,08
220	21,54	21,35	+ 0,19
210	18,43	18,10	+ 0,33
200	15,62	15,34	+ 0,28
190	13,16	13,04	+ 0,12
180	11,01	11,02	− 0,01
80	0,953	1	− 0,047

Für SO_2 wird aus der Spannung bei 50° $f = 2{,}98$ gefunden, aus den Beobachtungen bei 100° = 3,04.

Für Chloräthyl gibt der Siedepunkt (13,5°) $f = 2{,}92$.

Für Chloroform mit 60° als Siedepunkt wird $f = 2{,}91$.

Meine Absicht war nicht, lediglich diese empirischen Formeln zu geben, sondern nur in verschiedener Weise zu zeigen, dass die oben gegebenen Sätze für eine Anzahl Körper genau oder fast genau richtig sind. Treten Abweichungen, wie bei CS_2 u. a., auf, so wird es nunmehr Zweck der Untersuchung sein müssen, „die Ursachen, weshalb einige Körper von den gegebenen Regeln abweichen, zu erforschen."

Eine Ursache kann vielleicht in der freilich allgemeinen Voraussetzung gefunden werden, dass bei Flüssigkeiten eine bestimmte Zahl von Molecülen wenigstens zeitweilig zusammenfallen. Diese Thatsache gehört jedoch in das Gebiet der Dissociation. Auch Clausius neigt sich dieser Voraussetzung zu, und hat er, durch dieselbe veranlasst, die oben erwähnte Aenderung in dem Verlaufe der Isotherme angebracht. Indessen auch dann müssen, wie oben gezeigt wurde, die gefundenen Sätze ihre strenge Gültigkeit behalten. Nun hat Clausius nicht bewiesen, weshalb das möglicherweise stattfindende Zusammenfallen von Molecülen eine derartige Aenderung zuwege bringen sollte. Die Möglichkeit würde somit immer vorhanden sein, dass die hier und da vorkommenden Abweichungen wirklich der Thatsache, dass die Molecüle des Körpers nicht vollkommen unter einander gleich sind, zugeschrieben werden können. Ein solcher Körper aber, in dem mehrere Molecüle sich vereinigt haben, muss als ein Gemenge betrachtet werden. Die Gesetze für Gemenge haben bewiesen, dass die Spannung eine Function des Volumens ist. Da jedoch diese Eigenthümlichkeit bei Körpern wie CS_2 nicht beobachtet worden ist, so verliert die Hypothese, dass die Abweichungen von dem zeitweiligen Zusammenfallen von Molecülen herrühren, viel von ihrer Wahrscheinlichkeit. Eher scheint mir die Ursache in einer Grössenänderung des Molecüls gesucht werden zu müssen.

Dreizehntes Kapitel.

Die Ausdehnungs- und Zusammendrückbarkeitscoëfficienten in übereinstimmenden Zuständen verschiedener Flüssigkeiten.

Auch für die Werthe der Ausdehnungs- und Zusammendrückbarkeitscoëfficienten der verschiedenen Körper, besonders im flüssigen Zustande, lassen sich aus den vorhergehenden Betrachtungen einige Folgerungen ziehen. Zur näheren Erläuterung schicke ich noch einige Bemerkungen voraus. Denkt man sich drei auf einander senkrechte Axen, Volumen, Druck und Temperatur, so erhält man eine thermodynamische Oberfläche, die ebenfalls für alle Körper dieselbe sein muss. Nur dann, wenn man die drei Coordinaten mit den gewöhnlichen Einheiten misst, wird sich für jeden Körper eine andere thermodynamische Oberfläche ergeben. Diese Oberflächen bilden eine Gruppe, bei denen der geometrische Begriff der „Affinität" erfüllt ist, und lassen sich die Eigenschaften einer solchen Gruppe benutzen, um für die verschiedenen Eigenschaften der Körper, die von v, p und T abhängen, Relationen aufzustellen. Zu jedem Punkte der einen Oberfläche gehört ein correspondirender einer zweiten, und damit sind stets übereinstimmende Zustände der beiden Körper bestimmt.

So gibt ein Durchschnitt senkrecht auf die P-Axe eine Beziehung zwischen v und T bei dem Druck p, und legt man im entsprechenden Abstand eine ähnliche Ebene durch die Oberfläche des zweiten Körpers, so hat man eine Relation zwischen v und T für die betrachteten Körper unter übereinstimmendem Druck. Einem Paar unendlich nahe liegender Punkte des ersten Durschnittes entspricht ein Paar unendlich nahe liegender Punkte des zweiten Durchschnittes. Darnach kann man leicht die Beziehung, welche zwischen den Werthen $1/v$ lim. $\Delta v/\Delta T$ für beide Körper in derartigen übereinstimmenden Zuständen bestehen muss, finden. Es ist dies der Ausdehnungscoëfficient bei gegebenem T und unter gegebenem p. Da nun $\Delta v/v$ bei beiden Körpern gleich gross ist, so werden

die Werthe dieses Ausdehnungscoëfficienten den Werthen, die ΔT haben muss, wenn die beiden Körper immer in übereinstimmenden Zuständen bleiben sollen, umgekehrt proportional sein.

„Die Ausdehnungscoëfficienten der einzelnen Körper in übereinstimmenden Zuständen sind somit der absoluten kritischen Temperatur umgekehrt proportional."

Algebraisch lässt sich dies in folgender Weise zeigen: Ist p_1 der kritische Druck, v_1 das kritische Volumen und T_1 die kritische Temperatur, und wird wieder $p = \varepsilon p_1, v = n v_1, T = m T_1$ gesetzt, so hat man (vergl. oben):

$$n = \varphi(\varepsilon, m),$$

oder:

$$\frac{v}{v_1} = \varphi\left(\frac{T}{T_1}, \frac{p}{p_1}\right).$$

Die Function φ ist nach Obigem für alle Körper dieselbe. Differentirt man bei constantem p nach T, so ist:

$$\frac{1}{v_1} \cdot \frac{dv}{dT} = \varphi' \cdot \frac{1}{T_1},$$

und somit auch:

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dT} = \frac{\varphi'}{\varphi} \cdot \frac{1}{T_1}.$$

Nimmt man nicht $1/v$ lim. $\Delta v/\Delta T$, sondern $1/v \,.\, \Delta v/\Delta T$ selbst, also den mittlern Ausdehnungscoëfficient bei dem Druck p, für die Erwärmung von T zu $T + \Delta T$, dann muss auch dieser T_1 umgekehrt proportional sein, wenn nur die Erwärmung beider Körper derartig geregelt wird, dass auch nach derselben beide sich in übereinstimmenden Zuständen befinden.

Die Volumenvermehrung $\Delta v/v$ ist für alle Körper dieselbe, wenn man sie unter übereinstimmendem Druck um eine T_1 proportionale Anzahl Grade erhitzt, wofern nur die Erwärmung bei einer ebenfalls T_1 proportionalen Zahl von Graden beginnt.

Legt man senkrecht auf die T-Axe Durchschnittsebenen, so lassen sich in ganz analoger Weise die folgenden Sätze gewinnen. Wird mit $-1/v \,.\, dv/dp = \beta$ der Zusammendrückbarkeitscoëfficient bezeichnet, dann sind „bei übereinstimmen-

den Temperaturen und Drucken die Zusammendrückbarkeitscoëfficienten dem kritischen Druck umgekehrt proportional.“ Und ebenso wird sich ergeben, dass auch der mittlere Zusammendrückbarkeitscoëfficient dem kritischen Druck umgekehrt proportional ist.

Nach meinen früheren Betrachtungen folgen diese Beziehungen aus der für die Isotherme aufgestellten Gleichung, doch blieb der Beweis auf Volume $> 2b$ beschränkt. Indessen sind, wie ich ebenfalls oben nachwies, dieselben wenigstens mit grosser Annäherung auch noch da gültig, wo kleinere Volume in Frage kommen, und habe ich sie daher auf einen viel grösseren Theil der Isotherme ausgedehnt. Dann kann unter anderen das Kopp'sche Gesetz zur Bestimmung des Molecülvolumens zur Verification verwandt werden. Gleichzeitig wird damit eine Eigenschaft der Function des Molecülvolumens, welche die Grösse b bei Volumen unterhalb $2b$ darstellt, gefunden sein. b nämlich, das bei Volumen, welche mehr als achtmal das Molecülvolumen betragen, dem vierfachen Product dieses Volumens gleich ist, wird für die einzelnen Körper in übereinstimmenden Zuständen immer ein gleich grosses Vielfache von demselben sein.

Genaue Bestimmungen zur Prüfung des Satzes für den Ausdehnungscoëfficienten liegen u. a. von Kopp und Pierre vor. Freilich sind diese Beobachtungen nicht bei übereinstimmenden Drucken gemacht worden, da der Druck einer Atmosphäre doch nicht für jeden Körper denselben Werth von ε giebt. Indessen hängt der Ausdehnungscoëfficient bei Drucken, die nur einen kleinen Theil des kritischen betragen, nur sehr wenig von dem Druck ab. Die erwähnten Beobachter haben ihre Resultate in empirischen Formeln, aus denen das Volumen von 0° bis zum Siedepunkt bestimmbar ist, niedergelegt:

$$v_t = v_0 (1 + a\,t + b\,t^2 + c\,t^3).$$

Für unseren Zweck hat man nun die folgenden Berechnungen anzustellen. Zunächst sucht man sich eine Reihe übereinstimmender Temperaturen $t'\ t''\ t'''$ aus:

$$\frac{273 + t'}{T_1} = \frac{273 + t''}{T_2} = \frac{273 + t'''}{T_3} \text{ u. s. w.}$$

Dieselben werden in $1/v \,.\, dv/dT$ substituirt und muss dann

$$\frac{a + 2bt + 3ct^2}{1 + at + bt^2 + ct^3} \cdot T_1$$

für alle Körper denselben Werth besitzen. Man darf nur nicht vergessen, dass die Temperaturreihe innerhalb der durch die empirische Formel gezogenen Grenzen liegen muss.

Die genaueste Untersuchung, ob die Ausdehnungscoëfficienten in übereinstimmenden Zuständen nach unserem Satz in Zusammenhang stehen, ist wohl die folgende. Es lässt sich nämlich, sobald für einen Körper die empirische Formel gegeben ist, die empirische Formel für jeden anderen Körper, dessen kritischer Punkt bestimmt ist, berechnen. Die so berechnete Formel kann dann mit der aus den Beobachtungen abgeleiteten verglichen werden. So habe ich aus den einzelnen Formeln von Pierre für Körper, deren kritische Temperatur bestimmt ist, jedesmal die Formel für Aether berechnet. Nimmt man dann an, dass die vollkommen einwurfsfreien Beobachtungen auch durch die empirische Formel genau wiedergegeben werden, so müssen die so einzeln berechneten Formeln nicht nur unter sich gleich sein, sondern auch mit der empirischen des Beobachters übereinstimmen.

Man verfährt zu dem Ende in folgender Weise, beispielsweise für die Formel des Aethers aus der des Chloroforms. Aus der Gleichung:

$$\frac{273}{463} = \frac{273 + \vartheta}{533}$$

sucht man diejenige Temperatur bei Chloroform, welche mit 0^0 bei Aether übereinstimmt (463^0 und 533^0 sind die absoluten kritischen Temperaturen für Aether und Chloroform). Die Formel für Chloroform sei:

$$v_t = v_0 (1 + at + bt^2 + ct^3).$$

Dann berechne man:

$$a' = \frac{533}{463} \cdot \frac{a + 2b\vartheta + c\vartheta^2}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3}$$

$$b' = \left(\frac{533}{463}\right)^2 \cdot \frac{b + 3c\vartheta}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3}$$

$$c' = \left(\frac{533}{463}\right)^3 \cdot \frac{c}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3}.$$

Es wird dann:

$$V_t = V_0(1 + a' t + b' t^2 + c' t^3)$$

die für Aether zu berechnende Formel sein. Die Richtigkeit davon ist leicht einzusehen, soll aber auch noch zum Ueberfluss bewiesen werden. Schreibt man:

$$v_t = v_0(1 + at + bt^2 + ct^3) = v_0\big(1 + a(\vartheta + t') + b(\vartheta + t')^2 + c(\vartheta + t')^3\big),$$

so muss:

$$v_t = v_0\{(1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3) + (a + 2b\vartheta + 3c\vartheta^2)t' + (b + 3c\vartheta)t'^2 + ct'^3\}$$

das Volumen des Chloroforms wiedergeben, im Fall man t', die Zahl Grade, nicht mehr von 0, sondern von ϑ an zu rechnen beginnt. Der letzten Gleichung kann man auch die Form geben:

$$v_t = v_\vartheta\left\{1 + \frac{a + 2b\vartheta + 2c\vartheta^2}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3}t' + \frac{b + 3c\vartheta}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3}t'^2 + \frac{c}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3}t'^3\right\}.$$

Stimmen die Drucke, unter denen beide Körper stehen, überein, oder kann man sie ohne grosse Fehler als übereinstimmend betrachten, so müssen auch V_0 (für Aether) und v_ϑ (für Chloroform) übereinstimmende Volume sein, und ebenso auch V_t (das Volumen des Aethers nach einer Erwärmung um t^0) und $v_{t'}$ (das Volumen des Chloroforms nach einer Erwärmung um t' oberhalb ϑ), falls $t/463 = t'/533$ ist. Es folgt daraus $V_t/V_0 = v_{t'}/V_\vartheta$ für jeden Werth von t, wobei $t' = (533:463)\,t$ sein muss — und daraus die Werthe von a', b', c'.

Die Beobachtungen von Pierre [1]) erstrecken sich auf eine grössere Anzahl Körper, deren kritische Temperaturen meistens aber nicht bekannt sind. Bei Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloräthyl, Ameisensäureäthyläther, Essigsäureäthyläther, schweflige Säure und Chloroform sind diese Temperaturen sorgfältig von Sajotschewsky bestimmt. Alkohol habe ich aus denselben Gründen wie früher ausgeschlossen. Für die übrigen Körper habe ich die eben entwickelten Rechnungen ausgeführt. Die folgende Tabelle gibt nach dem Namen des Körpers die Formel für Aether, die aus derjenigen des

1) Ann. de chim. et de phys. (3), **15**, **19**, **21**, **33**.

genannten Körpers berechnet worden ist. Die sämmtlichen Coëfficienten sind mit 10^{-7} zu multipliciren.

Schwefelkohlenstoff	$1 + 15600\,t + 55\,t^2 + 0{,}29\,t^3$
Chloräthyl	$1 + 15360\,t + 25\,t^2 + 0{,}15\,t^3$
Chloroform	$1 + 15340\,t + 32\,t^2 + 0{,}25\,t^3$
Ameisensäureäthyläther . . .	$1 + 15470\,t + 38\,t^2 + 0{,}08\,t^3$
Essigsäuremethyläther . . .	$1 + 15140\,t + 17\,t^2 + 0{,}05\,t^3$
Essigsäureäthyläther	$1 + 15300\,t + 37\,t^2 + 0{,}02\,t^3$

Pierre gibt:

Aether	$1 + 15130\,t + 23{,}6\,t^2 + 0{,}40\,t^3$

Dieses Resultat beweist, eine wie ausgezeichnete Bestätigung der Satz findet, selbst wenn man die Beobachtungen und die daraus resultirenden empirischen Formeln als vollkommen richtig annimmt. Zufällig geben die berechneten Formeln in unserem Fall stets eine etwas grössere Ausdehnung, wie beobachtet wurde. Dies wird bei anderen Körpern nicht mehr der Fall sein (vergl. auch p. 164).

Aus den berechneten Formeln folgt zunächst, dass die Producte des Ausdehnungscoëfficienten in die absolute kritische Temperatur bei mit 0° für Aether übereinstimmenden Temperaturen den Werthen

1560 1536 1534 1547 1514 1530 1513

proportional sind. Nur SO_2 weicht nach den Beobachtungen von Pierre beträchtlich ab und würde in obiger Reihe die Zahl 1610 liefern. Es ist dies um so auffälliger, da SO_2 auch bei Temperaturen, bei denen Pierre die Ausdehnung untersucht hat, dem Gesetz für die Dampfspannung regelmässig folgt. So verlangt die Formel:

$$-\log\frac{p}{p_1} = f\frac{1-m}{m}$$

beim Siedepunkt $-8°$ für f den Werth 3,06, wie bei Aether. Allerdings hat Pierre SO_2 nur in einem Temperaturintervall von 16,38° beobachtet und kann zur Bestimmung der drei Coëfficienten a, b, c eigentlich nur von drei Bestimmungen Gebrauch machen. Er spricht dann auch selbst mit einigem Zweifel von der gegebenen Formel und hält die Beobachtungen für minder genau, wie bei den anderen Körpern. So ist es

wohl gestattet, die Ausdehnung von SO_2 als noch nicht hinreichend genau bekannt anzusehen.

Auch die Beobachtungen von Kopp bei Aether, Ameisensäureäthyläther, Essigsäureäthyläther, Benzol, Essigsäuremethyläther und Aceton können herangezogen werden. Die in folgender Tabelle gegebenen Formeln sind in derselben Weise, wie oben, aus den empirischen der vorhergenannten Körper für Chloräthyl berechnet worden.[1]) Die Coëfficienten sind mit 10^{-7} zu multipliciren.

Aether	$1 + 15240\,t + 39{,}56\,t^2 + 0{,}28\,t^3$
Ameisensäureäthyläther . .	$1 + 15580\,t + 25{,}54\,t^2 + 0{,}47\,t^3$
Essigsäureäthyläther . . .	$1 + 15770\,t + 41{,}26\,t^2 + 0{,}16\,t^3$
Benzol	$1 + 15940\,t + 37{,}13\,t^2 + 0{,}13\,t^3$
Essigsäuremethyläther . .	$1 + 16050\,t + 45{,}83\,t^2 + 0{,}04\,t^3$
Aceton	$1 + 16340\,t + 43{,}10\,t^2 + 0{,}15\,t^3$

Kopp selbst gibt für Chloräthyl keine Beobachtungen. Nach Pierre ist:

Chloräthyl . . . $1 + 15750\,t + 28{,}13\,t^2 + 0{,}16\,t^3$.

Hier ist die Uebereinstimmung weniger gut, wie oben. Doch zeigen die in vieler Hinsicht vortrefflich mit einander übereinstimmenden Beobachtungen von Pierre und Kopp hier und da Abweichungen, sodass die Frage, wie weit sich die Gültigkeit unseres Satzes erstreckt, hiernach nicht entschieden werden kann. So lange ein Beobachter, wie Kopp, für den Ausdehnungscoëfficienten desselben Körpers 0,00144 und 0,00151 (für Aether bei 0°) findet, sind die Unterschiede der experimentell gefundenen Werthe nicht minder gross, wie die der berechneten.

Auch Wasser kann zur Prüfung herangezogen werden, obschon dessen kritische Temperatur nicht genau bekannt ist (nach Schätzung von Cagniard de la Tour 410°, nach früheren Betrachtungen vergl. p. 135 390°). Hirn hat nämlich die Ausdehnung des Wassers zwischen 15 und 200 Atmosphären Druck untersucht. Nimmt man 410°, so correspondirt 128° bei Wasser mit 0° bei Aether und muss die Aus-

1) Herr Cand. P. C. Kaz, dem ich für die bei meinen letzten Untersuchungen vielfach bewiesene Hülfe meinen besten Dank abstatte, hat diese Rechnungen ausgeführt.

dehnung des Aethers von 0 bis 10° pro Volumeneinheit gerade so gross sein, wie die von Wasser zwischen 128 bis 142,75°. Steigt man bei Aether um 10°, so muss man dies bei Wasser um 14,75° thun. Nach den Versuchen von Pierre und Hirn ist:

Aether		Wasser	
0—10°	0,01541	128 —142,75	0,01407
10—20	0,01613	142,75—157,5	0,01520
20—30	0,01707	157,5 —172,25	0,01736

Wenn auch diese Werthe nicht zusammenfallen, so stimmt doch der Mittelwerth für Aether zwischen 0 und 35° mit dem für Wasser zwischen 128 und 180° genügend zur Bestätigung unseres Satzes überein. Mit 390° als kritische Temperatur des Wassers würden alle Zahlen bei Wasser ein wenig niedriger ausgefallen sein.

Um das Gesetz auch für den Zusammendrückbarkeitscoëfficienten einer Prüfung unterwerfen zu können, fehlt es an Material (vergl. weiter unten). Zwar sind für drei Körper, deren kritische Temperaturen bekannt sind, Beobachtungen vorhanden, doch nicht bei übereinstimmenden Temperaturen und Drucken, und dass dieser Coëfficient von der Temperatur sehr abhängt, ist hinreichend bewiesen.

Der kritische Druck von Chloroform ist ungefähr $^1/_3$ mal so gross wie der von Aether, und würde dann nach unserer Regel der Zusammendrückbarkeitscoëfficient beim ersten Körper $^2/_3$ mal soviel betragen, wie beim zweiten. Nun ist β_0 bei Aether 0,000 111, also muss β_{41} bei Chloroform 0,000 074 sein. Grassi gibt für letzteren $\beta_{8,5} = 0{,}000\,062\,5$ und $\beta_{12,5} = 0{,}000\,648$.

Der kritische Druck bei CS_2 ist doppelt so gross wie bei Aether und muss β_{48} bei CS_2 halb so gross sein wie β_0 bei Aether, also $= 0{,}000\,056$. Amaury und Descamps geben für $CS_2 = 0{,}000\,063$.

Prof. E. Wiedemann machte mich später auf die Untersuchungen Amagat's über die Compressibilität der Flüssigkeiten [1]) aufmerksam. Obgleich ich den Resultaten derselben

1) Ann. de Chim. et de Phys. 11, p. 520—549. 1877; Beibl. 1, p. 489. 1877. Die Betrachtungen über die Untersuchungen Amagat's sind vom Verfasser nachträglich zugefügt.

für die Kenntniss des Zusammendrückbarkeitscoëfficienten eine grosse Bedeutung beilegen muss und auch mit Bestimmtheit die Veränderlichkeit dieses Coëfficienten mit steigender Temperatur daraus hervorgeht, so ist doch da, wo sie mit den Zahlen anderer Beobachter verglichen werden können, der Unterschied gewöhnlich ein so grosser, dass ihre Genauigkeit noch nicht als über jeden Zweifel erhaben betrachtet werden darf. So findet Amagat für Aether bei 13,7° den Werth $\beta = 0{,}000\,167$, unabhängig von den Druckgrenzen; Grassi gibt $\beta_{14} = 0{,}000\,140$ und $\beta_{13{,}8} = 0{,}000\,153$, bei einer Druckzunahme von 1,58 resp. von 8,4 Atmosphären. Ebenso bei Alkohol:

Amagat	$\beta_{14} = 0{,}000\,101$
Grassi	$\beta_{13{,}1} = 0{,}000\,090$
„	$= 0{,}000\,099$

Bei Schwefelkohlenstoff:

Amagat	$\beta_{15{,}6} = 0{,}000\,087$
Amaury und Descamps	$\beta_{14} = 0{,}000\,063$

Amagat gibt stets, wo Vergleichswerthe von anderen Beobachtern vorliegen, den grössten Werth.

Andererseits zeigt sich aus einer Untersuchung Ramsay's[1]) von Neuem, wie verschieden die Daten für den kritischen Punkt bei demselben Körper noch gefunden werden. So findet für Aether:

Ramsay	$t_1 = 195{,}5°$,	$p_1 = 40$
Sajotschewsky	$t_1 = 190°$,	$p_1 = 36{,}9$.

Ferner für Benzol:

Ramsay	$t_1 = 291{,}7°$,	$p_1 = 60{,}5$
Sajotschewsky	$t_1 = 280{,}6°$,	$p_1 = 49{,}5$.

Wahrscheinlich haben diese Abweichungen ihren Grund in Verunreinigungen, die bei gewöhnlicher Temperatur unmerklich sind. Auf das oben gegebene Gesetz für die Dampfspannung haben dieselben nur in geringem Maasse einen nachtheiligen Einfluss, da der grössere Druck mit der Temperaturzunahme etwa übereinstimmt. So gibt Ramsay als Maximaldruck des Aethers bei 190° nahe den Werth, den Sajotschewsky für den kritischen Druck findet. Wenn es aber

1) Proc. London Roy. Soc. 31, p. 194—206. 1881.

die Verification anderer Gesetze gilt, werden sich die erwähnten Abweichungen sehr fühlbar machen.

Somit darf man wohl das Bestreben, ein entscheidendes Urtheil über die Gültigkeit des Gesetzes für den Zusammendrückbarkeitscoëfficienten auszusprechen, als voreilig betrachten. Doch soll damit nicht etwa gesagt sein, dass die Resultate Amagat's mit diesem Gesetz in Widerspruch stehen. Nimmt man für den Aether Amagat's als Daten des kritischen Punktes die Werthe von Ramsay an, so stimmen fast alle Beobachtungen mit dem Gesetz gut überein, wie aus der folgenden Tabelle erhellt. In derselben stehen neben den Zahlen Amagat's für Aether diejenigen, welche man durch Anwendung des Gesetzes aus seinen Beobachtungen über die Compressibilität anderer Körper ebenfalls für Aether findet. Für die anderen Flüssigkeiten sind die Werthe für den kritischen Punkt den Beobachtungen Sajotschewsky's entnommen worden.

t	$10^6.\beta$ bei Aether	$10^6.\beta$ berechnet aus den Beobachtungen bei					
		Chloräthyl	Alkohol	Essigsäuremethyläther	Aceton	Chloroform	Benzol
13,5°	167	—	—	—	—	—	—
17	—	182	—	—	—	—	—
22,7	—	194	—	—	—	—	—
25,4	190	—	—	—	—	—	—
42,5	—	—	—	—	—	—	215
54,5	—	—	—	—	—	282	—
63	300	—	—	—	—	—	—
71	—	337	323	—	—	—	—
72	—	—	—	—	358	—	—
74	—	—	—	370	—	—	—
78.5	367	—	—	—	—	—	—
90,1	—	474	—	—	—	—	—
99	555	—	—	—	—	—	—
100	—	672	—	—	—	—	—

Bei Schwefelkohlenstoff und Essigsäureäthyläther würden sich Abweichungen ergeben.

Eür Chloräthyl findet Amagat eine Formel von Duprée bestätigt. Dieselbe fällt mit $T.(dp/dT)_v = a/v^2$ zusammen, welche Formel aus unserer Zustandsgleichung abgeleitet wird,

wenn wir, was bei Flüssigkeiten erlaubt ist, den äusseren Druck gegen den molecularen vernachlässigen.

Ich habe bisher die Aenderungen untersucht, die das Volumen in übereinstimmenden Zuständen bei Aenderungen von p und t erfährt. Es bleibt noch zu discutiren, in wie weit v sich bei allen Körpern als ein gleich grosser Theil des kritischen Volumens nachweisen lässt.

Unsere Theorie gibt das kritische Volumen als das Product von $3b$ in das Volumen bei 0° unter 760 mm Druck; b ist gleich $4b_1$ und b_1 das Volumen der Molecüle. Somit wird $b/4$ des genannten Gasvolumens den Raum, den der Körper wirklich einnimmt, darstellen. Unsere Theorie verlangt nun, dass das in übereinstimmenden Zuständen genommene Volumen ein gleich grosses Vielfache des in der angegebenen Weise berechneten Molecularvolumens beträgt. So ist z. B. das Gasvolumen von 1 Kilogramm Aether bei 0° und 760 mm 302 Liter, und daraus wird, mit Hülfe des aus den Beobachtungen von Sajotschewsky abgeleiteten Werthes für $b = 0{,}00575$, das Volumen der Molecüle gleich 0,4341 Liter bestimmt. Das scheinbare Flüssigkeitsvolumen bei 0° und 760 mm ist 1,396 Liter, wenn die Dichte zu 0,716 angenommen wird (doch findet man auch 0,715 und selbst 0,736); somit ist dasselbe 3,25 mal so gross wie das wirklich von dem Körper eingenommene. Den Werth dieses Factors bei anderen Körpern gibt die folgende Tabelle, wobei zu berücksichtigen ist, dass das scheinbare Volumen bei übereinstimmendem p und t genommen werden muss.

Aether	3,25	Chloroform	3,35
Wasser	3,26	Chloräthyl	3,15
CS_2	3,42	Essigsäureäthyläther . .	3,28
Benzol	3,25	Ameisensäureäthyläther	3,10
Aceton	3,46	SO_2	3,11

Zur Berechnung dieser Zahlen bedarf man der Kenntniss der kritischen Temperatur, des kritischen Drucks, des Moleculargewichts, der Dichte bei 0°, des Ausdehnungscoëfficienten und streng genommen auch des Zusammendrückbarkeitscoëfficienten, und kann daher die Uebereinstimmung wohl eine befriedigende genannt werden.

Dazu muss man sich vergegenwärtigen, dass die Theorie voraussetzt, die Molecüle bleiben selbst beim höchsten Verdichtungsgrad als einzelne Individuen bestehen, und es tritt im Ganzen keine Vereinigung zu complexeren Gruppen von Atomen ein. A priori ist dies unsicher und musste dies der Einfachheit halber angenommen und das sich aus der weiteren Untersuchung ergebende Resultat mit der Erfahrung verglichen werden.

Es hat sich nun doch eine derartige Uebereinstimmung ergeben, dass wir mit Recht derartige complexe Molecüle als nur in sehr geringer Anzahl vorhanden betrachten können. Dass bei einigen Körpern dies mehr der Fall ist, folgt aus der Theorie der Dissociation.

Ergibt sich überall derselbe Werth des Factors, so lässt sich aus den Daten des kritischen Punktes eine einfache Regel zur Berechnung der Dichte einer Flüssigkeit, bei einer mit 0^0 für Aether übereinstimmenden Temperatur ableiten. Sind jedoch die Werthe des Factors etwas verschieden, so wird sich die Dichte auch nur näherungsweise finden lassen. Mit 3,25 wird die Dichte des Diäthylamins ($p_1 = 38{,}7$; $T_1 = 493^0$) ungefähr gleich der des Aethers.

Anfänglich fehlte es mir an experimentellen Daten für die Dichte des Diäthylamins, doch hat Prof. A. C. Oudemans[1]) nachträglich die Freundlichkeit gehabt, dieselbe zu bestimmen und die Resultate seiner Untersuchung mir zur Verfügung zu stellen.

Aus dem allgemeinen Gesetz für Flüssigkeiten folgt, dass in übereinstimmenden Zuständen v/v_1 für alle Körper denselben Werth hat, wo v_1 das kritische Volumen bedeutet. Denkt man sich nun für die Gewichtseinheit verschiedener Körper einen neuen übereinstimmenden Zustand, sodass also:

$$v = nv_1; \quad p = \varepsilon p_1; \quad T = mT_1$$

mit für alle Körper gleichen Werthen von n, ε und m in der Gleichung:

$$\frac{vp}{T} = \frac{n\varepsilon}{m}\frac{v_1 p_1}{T_1},$$

1) Nachträglich zugefügt aus „Natuurk. Verh. der Koningkl. Akad., Deel 11, pp. 10. 1881".

so wird bei hinreichend grossem Werth von v jede Seite der Gleichung dem Moleculargewicht umgekehrt proportional sein. Hieraus folgt:

$$\frac{1}{v_1} = \frac{n\varepsilon}{m} \cdot \frac{\mu_1 p_1}{T_1}.$$

Nimmt man also die Dichten d_1 und d_2 zweier Körper in übereinstimmenden Zuständen, so ergibt sich die Beziehung:

(1) $$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\mu_1 p_1 T_2}{\mu_2 p_2 T_1}.$$

Die Art der Ableitung warnt uns, die letzte Beziehung da aufrecht zu erhalten, wo auch das Avogadro'sche Gesetz seine Gültigkeit verliert, nämlich in Fällen, in denen man von abnormer Dampfdichte spricht. Es lässt sich voraussehen, dass innerhalb nicht allzu weiter Grenzen die eben aufgestellte Relation über normale oder anormale Flüssigkeitsdichte ein Urtheil zu fällen gestattet.

Wendet man nun Formel (1) zur Vergleichung der Dichten von Aether und Diäthylamin an, so hat man, da für Aether

$$\mu_2 = 74, \quad p_2 = 36{,}9, \quad T_2 = 463^0$$

und für Diäthylamin:

$$\mu_1 = 73, \quad p_1 = 38{,}7, \quad T_1 = 493^0 \text{ ist,}$$

$$\frac{d_1}{d_2} = 0{,}972.$$

Ist d_2 die Dichte von Aether bei 0^0 und dem Druck von 1 Atm., so ist d_2 die Dichte des Diäthylamins bei $17{,}7^0$ und 1,05 Atm. Prof. Oudemans fand die Dichte des Diäthylamins bei 18^0 und 1 Atm. gleich 0,70847. Mit dem von Kopp gegebenen Werth für Aether 0,736, wird $d_1/d_2 = 0{,}963$. Der Unterschied beträgt weniger als $1\,\%$ und ist durch die Fehler bei der Bestimmung des kritischen Punktes vollständig erklärlich.

Auch das Gesetz für den Ausdehnungscoëfficienten lässt sich durch die Untersuchung von Oudemans prüfen. Nachdem mir die vorläufigen Resultate mitgetheilt waren, habe ich in der oben angegebenen Weise (p. 153 u. flgd.) die empirische Formel aus der von Pierre für Aether aufgestellten berechnet. Will man so die Formel für Diäthylamin von 0^0 bis t^0 ableiten, so

muss man allerdings annehmen, dass die Pierre'sche Formel für Aether auch noch einige Grad unter Null gültig ist. Wenn dies auch wohl keinem Zweifel unterliegt, so mag es doch mit Vorbehalt angenommen werden. Man findet hiernach das Volumen des Aethers aus dem bei 0° nach:

$$V_t = V_0(1 + 0{,}001\,413\,t + 0{,}000\,000\,35\,t^2 + 0{,}000\,000\,034\,t^3).$$

Prof. Oudemans machte mit einem gereinigten Präparat, nachdem er von 70 ccm 25 ccm abdestillirt hatte, zwei Beobachtungsreihen, die eine mit einem Pyknometer von Geissler mit eingeschliffenem Thermometer (Vol. 22 ccm), die andere mit einem Gay-Lussac'schen Fläschchen von ca. 10 ccm Inhalt. Das Resultat beider war, dass das Diäthylamin sich gleichmässig ausdehnt.

Nach der ersten Reihe (0—40°) ist:

$$V_t = V_0(1 + 0{,}001\,516\,5\,t) \ldots (d_0 = 0{,}727\,76),$$

nach der zweiten (0—54°):

$$V_t = V_0(1 + 0{,}001554\,t) \ldots (d_0 = 0{,}728\,09).$$

Der zum Versuch verwandte Körper schien jedoch bei näherer Untersuchung nicht ganz homogen zu sein. Von den 25 ccm werden zuerst noch ungefähr 14, dann 11 abdestillirt. Der erste Theil hatte bei 0° eine Dichte von 0,72723, der zweite 0,72906. Wegen des constanten Siedepunktes und auch aus anderen Gründen schien der erste Theil das meiste Vertrauen zu verdienen und wurde nochmals in dem Gay-Lussac'schen Fläschchen untersucht. Wiederholte Wägungen bei 0, 18, 36, 54° ergaben die specifischen Gewichte:

$$d_0 = 0{,}72723;\ d_{18} = 0{,}70840;\ d_{36} = 0{,}69829;\ d_{54} = 0{,}66990.$$

Daraus leitet Prof. Oudemans ab:

$$V = V_0(1 + 0{,}001\,411\,7\,t + 0{,}000\,003\,349\,t^2 + 0{,}000\,000\,002\,6\,t^3).$$

Wenn auch die Coëfficienten von t^2 und t^3 beträchtlich von einander abweichen, so ist doch für die Coëfficienten von t die Uebereinstimmung eine derartige, dass wir darin ganz bestimmt eine Bestätigung des allgemeinen Gesetzes erblicken dürfen.

Nachtrag zum neunten und zehnten Kapitel.

Weitere Werthe von K.[1])

Bereits im neunten Kapitel wurde der Versuch gemacht, für den Moleculardruck bei Flüssigkeiten, die Grösse K in der Capillaritätstheorie von Laplace, bestimmte Werthe zu finden.

Nach dem allgemeinen Gesetz muss diese Grösse in übereinstimmenden Zuständen dem kritischen Druck proportional sein. Die numerischen Werthe, welche ich für Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gefunden habe, entsprechen ungefähr diesem Gesetz. Dahingegen weichen die Werthe für Wasser ab.

Die folgende Tabelle gibt eine hiernach berechnete Reihe von Werthen für Körper, die sich in einem Zustand befinden, der mit dem für Aether bei 0° und dem Druck von 1 Atm. übereinstimmt.

Aether	1430 Atm.	Schweflige Säure . .	3060 Atm.
Alkohol	2400 „	Kohlensäure	2820 „
Schwefelkohlenstoff .	2890 „	Essigsäuremethyläther	2225 „
Wasser	10700 „	Diäthylamin	1500 „
Chloräthyl	2040 „		

Diese Grösse entzieht sich jedoch einer experimentellen Bestimmung. Wohl können die Werthe eine Frage beantworten helfen, die für die Capillaritätstheorie von grosser Wichtigkeit ist, nämlich, ob der Radius der sogenannten Attractionssphäre für alle Körper gleich gross ist oder nicht, oder ob die Werthe für ihn mit den Dimensionen der Molecüle zusammenhängen.

Die Antwort, welche man hierauf a priori geben möchte, hängt von der Vorstellung ab, die man sich über Kräfte im Allgemeinen und über die Cohäsion im besonderen gebildet hat. Betrachtet man die Sache von dem sogenannten Newton'schen Standpunkt und nimmt auch für moleculare Kräfte eine Wirkung in die Ferne an, so könnte man wohl für alle Körper denselben Werth von diesem Radius annehmen. Lässt man aber allein dann eine Kundgebung molecularer Kräfte zu,

1) Vergl. die Anmerkung zu p. 162.

wenn die Molecüle sich berühren, so muss man demselben verschiedene Werthe zuerkennen, und ihn gleichviel Molecülschichten umfassen lassen.

Schon früher (p. 110) bin ich zu dem Schluss gelangt, dass das Verhältniss der Capillaritätsconstante zu dem molecularen Druck (welche Grösse mit dem Radius der Attractionssphäre unmittelbar zusammenhängt) dem Durchmesser der Molecüle gleich ist, sodass man somit, anstatt auf gleichviel Schichten, auf einen gleich grossen Theil einer Schicht schliessen muss. Es ist nämlich in übereinstimmenden Zuständen verschiedener Körper der Abstand der verschiedenen Schichten den Dimensionen der Molecüle proportional.

Mit anderen Worten: Ist der Radius der Attraction bei allen Körpern gleich gross, so muss die Capillaritätsconstante für die verschiedenen Körper dem kritischen Druck proportional sein. Ist dagegen der Radius den linearen Dimensionen der Molecüle proportional, so kommt man zu der folgenden Relation:

$$\left(\frac{H_1}{H_2}\right)^3 = \frac{p_1^2 T_1}{p_2^2 T_2}. \tag{2}$$

Hier bedeutet p und T den kritischen Druck und die kritische Temperatur eines Körpers, und H ist die Capillaritätsconstante. Natürlich kann hier nur die Rede sein von übereinstimmenden Zuständen, und streng genommen darf oberhalb der Flüssigkeit nur der Dampf desselben Körpers vorhanden sein.

Setzt man die Capillaritätsconstante des Aethers = 1, so gibt die Gleichung (2) die Werthe der Constanten für die Körper der folgenden Tabelle unter I; II enthält die beobachteten Werthe, III die Verhältnisse der kritischen Drucke.

	I	II	III
Aether	1	1	1
Alkohol	1,46	1,3	1,7
Schwefelkohlenstoff . . .	1,69	1,8	2,05
Wasser	4,3	4,2	7,5
Essigsäureäthyläther . .	1,39	1,42	1,56
Aceton	1,3	1,4	1,42
Chloroform	1,37	1,49	1,48

Das Resultat bei Wasser scheint für Formel (2) zu sprechen. Bei den anderen Körpern bleibt es noch unentschieden, welche von den beiden Hypothesen für die Grösse des Radius der Attractionssphäre am besten den Werthen der Capillaritätsconstante entspricht. Für die Werthe unter II mag noch bemerkt werden, dass dieselben eigentlich nur für gewöhnliche Temperatur gelten, und dass ihnen auch eine gewisse Unsicherheit anhaftet, da die verschiedenen Beobachtungen keine übereinstimmenden Resultate zeigen. Ich selbst habe die Werthe für Essigsäuremethyläther und Chloroform, sogenannten Chloralchloroform, mit Präparaten bestimmt, die ich für rein halten durfte. Zu dem Ende nahm ich zwei Capillarröhren, in denen die drei Flüssigkeiten, Aether, Chloroform und Essigsäuremethyläther, bis zu einer bestimmten Marke stiegen. So brauchte der Radius der Röhren ebenso wie die grössere oder geringere Abweichung vom genau kreisförmigen Querschnitt nicht besonders berücksichtigt zu werden. Das Verhältniss der Producte aus Steighöhe in Dichte gab das Verhältniss der Capillaritätsconstanten. In der einen Röhre betragen die Steighöhen

bei	Aether	20 mm
„	Essigsäuremethyläther .	22 „
„	Chloroform	14,5 „

In der zweiten:

bei	Aether	14 mm
„	Essigsäuremethyläther .	15,4 „
„	Chloroform.	10,1 „

Schliesslich noch eine Bemerkung über die kritische Temperatur von Aldehyd. Aus der Vergleichung des Ausdehnungscoëfficienten dieses Körpers mit dem von Aether und Chloräthyl kann man schliessen, dass die kritische Temperatur des Aldehyds zwischen denjenigen der beiden anderen Körper liegt. Der Ausdehnungscoëfficient beträgt nämlich bei 0°

für	Aether.	0,001 513
„	Aldehyd	0,001 546
„	Chloräthyl . . .	0,001 575.

Aether hat die kritische Temperatur 190° und Chloräthyl

182°. Zwei verschiedene Beobachtungen gaben nun für Aldehyd 182° und 181°. Es wurde die Flüssigkeit in dickwandige Glasröhren so luftfrei wie möglich eingeführt und dieselbe dann erwärmt. Die zweite Röhre enthielt noch eine bestimmte Menge Luft, die beim Zuschmelzen hineingekommen zu sein schien. Man kann diesen Körper nicht lange zu so hoher Temperatur erwärmt halten, da er sich vollständig verändert. Zum Schluss war der anfänglich ganz unklare Aldehyd in einen bräunlichen klaren Körper verwandelt, der wieder auf 182° erhitzt keine Anzeichen des kritischen Zustandes merken liess.

Berichtigung: p. 45, Zeile 13 u. 15 von oben lies $\lambda^3 - \frac{4}{3}\pi s^3$ statt $\lambda^3 - \frac{4}{3}\pi s^2$.

Taf. I.

Fig. 1.

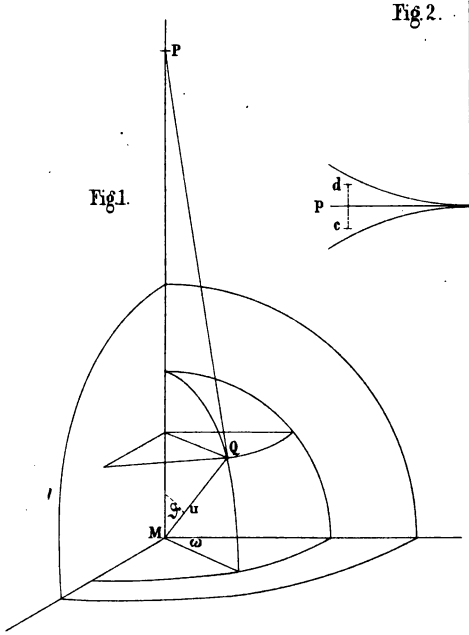


Fig. 2.

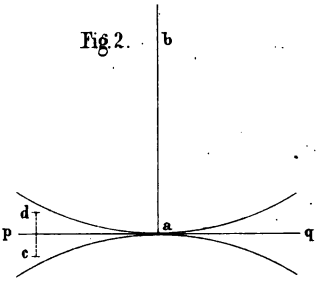


Fig. 3.

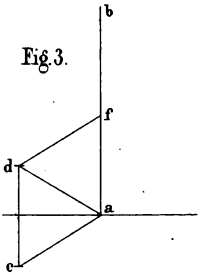


Fig. 4.

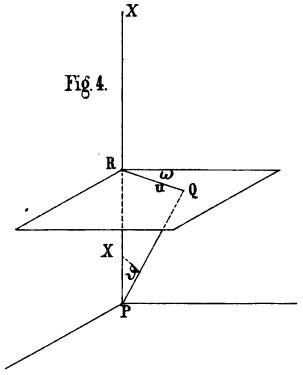
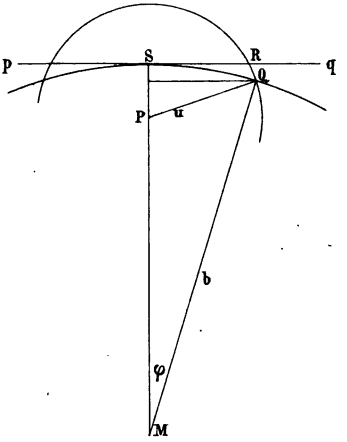
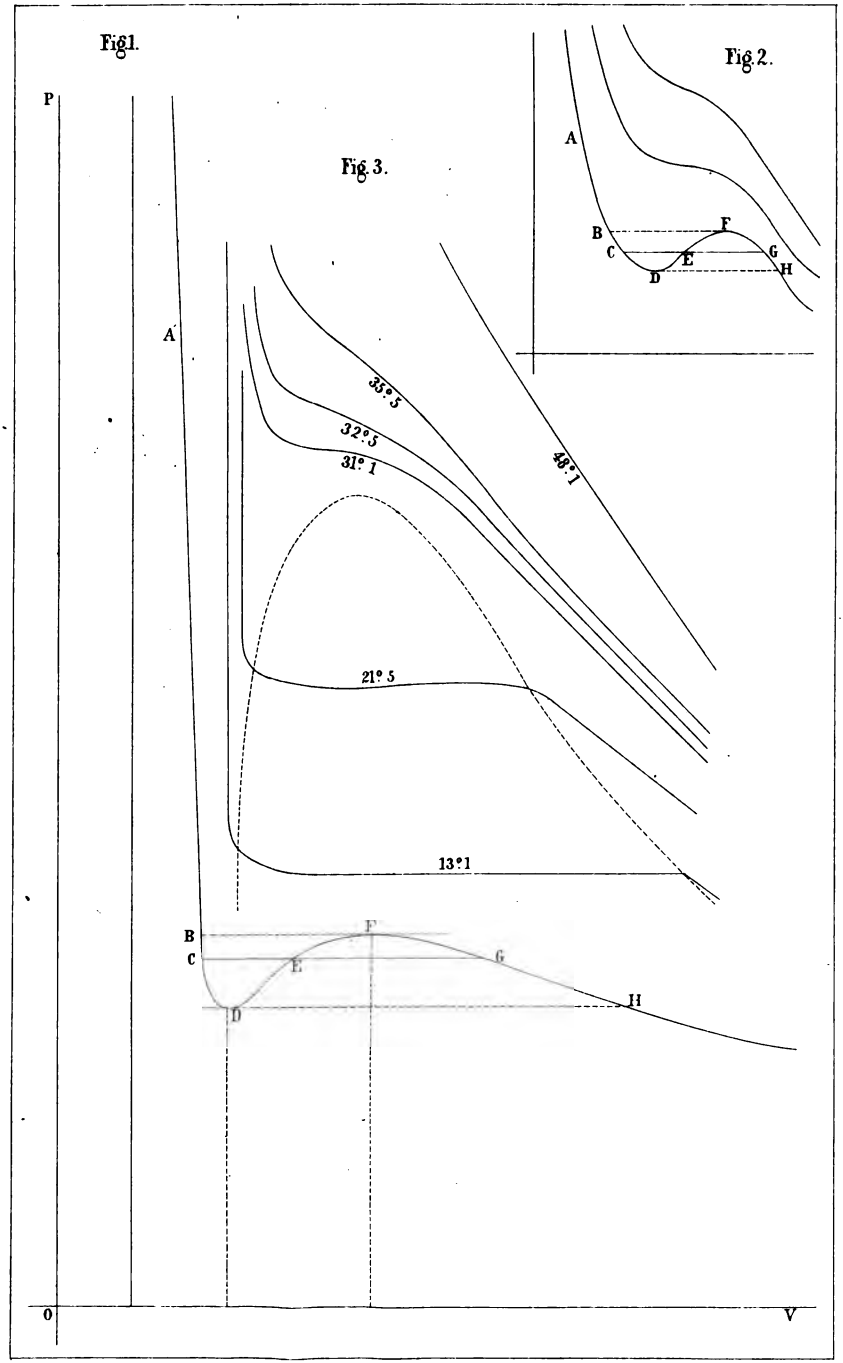


Fig. 5.



Taf II.